



TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN TOIMIALA

Laboratorioalan koulutusohjelma

Tutkimuspainotteinen suuntautumisvaihtoehto

OPINNÄYTETYÖ

**KIERTOASETONIN PUHDISTUS ALDEHYDEISTÄ FENOLIN
TUOTANTOPROSESSISSA**

**Työn tekijä: Matti Etelä
Työn valvoja: Jukka Niiranen
Työn ohjaaja: Otso Waha**

Työ hyväksytty: __. __. 2007

Jukka Niiranen



ALKULAUSE

Tämä opinnäytetyö on tehty Petrokemian laboratoriossa, Borealis Polymers Oy:n Porvoon tuotantolaitoksilla. Porvoon tuotantolaitokset voidaan jakaa kolmeen osaan olefiinituotantoon, aromaattituotantoon ja muovitehtaisiin. Olefiinituotannossa valmistetaan eteeniä ja propeenä, jotka toimivat muovien raaka-aineina muovitehtailla. Lisäksi yksikössä valmistetaan butadieenia lateksiteollisuuden raaka-aineeksi. Aromaattiyksikössä valmistetaan bentseeniä ja kumeeniä, jotka edelleen toimivat raaka-aineina fenolin ja asetonin valmistuksessa. Muovitehtailla valmistettuja polyeteeni- ja polypropeenimuoveja käytetään esimerkiksi infrastruktuurissa sekä autoteollisuudessa ja niistä valmistetaan erikoispakkausmateriaaleja. Borealis on tunnettu paitsi innovatiivisesta muoviteknologiasta, myös vahvoista eettisistä periaatteista ja voimakkaasta panostuksesta työturvallisuus- ja ympäristöasioihin. Opinnäytetyön tutkimuksellinen osuus tehtiin kevään ja kesän 2007 aikana, jolloin tutustuin myös Borealoksen periaatteisiin ja toimintatapoihin.

Erityisesti haluaisin kiittää vanhempaa tutkijaa Eberhard Dreheriä hänen antamasta tuesta ja opastuksesta, sekä hänen henkilökohtaisesta panoksesta opinnäytetyön tutkimukseen. Lisäksi haluan kiittää opinnäytetyön valvojaa yliopettaja Jukka Niirasta, laboratorioinsinööri Otso Wahaa ja laboratoriomestari Petri Orraista jotka omalta osaltaan auttoivat opastuksessa, prosessituntemuksessa sekä analytiikassa.

Helsingissä 11.11.2007

Matti Etelä


TIIVISTELMÄ

Tekijä: Matti Etelä	
Työn nimi: Kiertoasetonin puhdistus aldehydeistä fenolin tuotantoprosessissa	
Päivämäärä: 24.11.2007	Sivumäärä: 34
Koulutusohjelma: Laboratorioalan koulutusohjelma Suuntautumisvaihtoehto: Tutkimuspainotteinen	
Työn valvoja: Yliopettaja Jukka Niiranen	
Työn ohjaaja: Laboratorioinsinööri Otso Waha	
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n Porvoon tuotantolaitokselle. Työn tavoitteena oli kehittää Borealoksen fenolin tuotantoprosessiin kiertoasetonin aldehydien poisto ratkaisu siltä varalta, että uuden hajotusteknologian käyttöön oton jälkeen ensisijainen aldehydien poistoratkaisu osoittautuisi riittämättömäksi ja asetonituotteessa ilmenisi spesifikaatio-ongelmia.</p> <p>Tutkimuksen kokeellinen osuus suoritettiin pienellä paineen kestäväällä reaktorilla, jossa eri parametreja olivat: paine, lämpötila, reagenssit ja konsentraatiot ja reaktioaika. Tavoitteena oli käyttää saatuja tutkimustuloksia asetonituotteen pitämisessä spesifikaatioiden mukaisena erityisesti aldehydien suhteen.</p> <p>Tutkimuksen suurimpina ongelmina olivat tuotantoprosessin monimutkaisuus, näytematriisin kompleksisuus, tuotehävikki, uusien epäpuhtauksien syntyminen ja poistettujen epäpuhtauksien stabiilisuus. Matriisin kompleksisuus ja reaktioista johtuvat koostumuksen vaihtelut vaikeuttivat analyysejä ja matriisin emäksisyys aiheutti analyysilaitteiston huoltovälin kaventumista.</p> <p>Näytteiden analysointi tapahtui Hewlett Packard 5890-kaasukromatografilla käyttäen FID-detektoria ja J&W Scientific/Agilent DB Wax-kapillaarikolonnia.</p> <p>Tutkimuksen tavoitteet saavutettiin ja tislaukskolonnista valmistetun reaktorin osoitettiin olevan toimiva ratkaisu aldehydien poistamiseksi uudessa fenolin tuotantoprosessissa. Samalla tuoteasetonin laatua parannettiin ja aldehydipuhdistuksen turvamarginaalia kasvatettiin. Tutkimustulosten perusteella tehtiin reaktorinkäytöstä vastaavalle operaattorille käyttöohje.</p>	
Avainsanat: aldehydi, aseton, kumeenihydroperoksidi, aldoli additio, aldoli kondensaatio	

ABSTRACT

Name: Matti Etelä	
Title: Aldehyde Reduction of Recycle Acetone in Phenol Production Process	
Date: November 24, 2007	Number of pages: 34
Department: Laboratory Science	Study Programme: Research
Instructor: Otso Waha Laboratory Engineer	
Supervisor: Jukka Niiranen Principal Lecturer	
<p>This thesis was done for the Porvoo production unit of Borealis Polymers Finland. The purpose of this research was to develop secondary aldehyde mitigation solution of recycle acetone in phenol production process in case the primary methods turn out insufficient after new cleavage technology implementation.</p> <p>The Experimental part of this thesis was done with small pressurised reactor. The Reactor parameters were: pressure, temperature, reagents and concentrations and reaction time. The objective was to use the research results produced with the reactor to keep the acetone product at the quality level which meets the specifications especially towards aldehydes.</p> <p>The main problems of the research were the complexity of the production process, complexity of the sample matrixes, product loss, the formation of new impurities and stability of the removed impurities. The complexity of the sample matrixes and composition fluctuations of samples complicated analyses. The basicity of the samples narrowed the maintenance interval of analytical equipment.</p> <p>Samples were analysed with Hewlett Packard 5890 gas chromatography with FID detector and J&W Scientific/Agilent DB Wax capillary column.</p> <p>The objective of the research was achieved and it was proven that a large scale reactor constructed out of distillation column is a working solution for aldehyde mitigation in the new phenol production process. In addition the quality of acetone product and the safety margin of the aldehyde purification were both improved. An Instruction manual of the reactor was made based on the research results.</p>	
Keywords: Aldehyde, Acetone, Cumene, Cumene hydro peroxide, Aldol addition, Aldol condensation	

KÄSITELUETTELO

AMS	<i>Alfa-metyyli styreeni (engl. Alfa-methylstyrene)</i> . Fenolin tuotantoprosessissa esiintyvä hajoamistuote, josta hydrogenoimalla saadaan kumeenia.
CHP	Kumeenihydroperoksidi (engl. <i>Cumene Hydro Peroxide</i>). Fenolintuotantoprosessin lähtöaine, joka hajotetaan rikkihappokatalyytillä asetoniksi ja fenoliksi.
DIAOH	<i>Diasetonialkoholi (engl. Diacetone Alcohol)</i> . Asetonin aldoli additioreaktion tuote.
MEO	<i>Mesityylioksidi (engl. Mesityl Oxide)</i> . Asetonin aldoli kondensaatioreaktion tuote.
Syöttöaine	Syöttöaineella tarkoitetaan seosta, joka syötetään erotuskoloniin. Syöttöaineesta erotetaan tislaamalla tietyssä kiehumispisteessä ja sen alla kiehuvat hiilivedyt. Syöttöaine voi sisältää kaksi faasia, vesifaasin ja orgaanisen faasin.
Tisle	Tisle on kyseiseen erotuskoloniin syötetystä syöttöaineesta tislaamalla erotettu hiilivetyjää.
Konversio	Konversioprosentti kertoo kuinka monta prosenttia aldehydeistä on onnistuttu kondensoimaan raskaammiksi yhdisteiksi alkutilanteeseen nähden.
Kondensaatio	Kondensaatiolla tarkoitetaan emäskatalysoitua reaktiota, jossa aldehydit ja ketonit reagoivat muodostaen raskaampia yhdisteitä, joilla on korkeampi kiehumispiste.
	Symbolilla kuvataan lämpöenergiaa.
CSTR	Tankkimainen reaktorityyppi, jossa on sekoitus. Reagensseja syötetään jatkuvasti ja reaktioaikaa säädellään ulosotettavan tuotteen määrällä. <i>Engl. Continuous Stirred Tank Reactor.</i>

SISÄLLYS

ALKULAUSE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

KÄSITELUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	FENOLIN TUOTANTOPROSESSI	3
2.1	Yleistä	3
2.2	Aldehydien poisto uudessa fenolin tuotantoprosessissa	4
3	TEORIA	8
3.1	Hajoamisreaktiot fenolin tuotantoprosessissa	8
3.2	Aldehydien ja ketonien aldolireaktiot	9
3.3	Aldehydien poistoreaktori	12
4	LAITTEISTO JA KOEJÄRJESTELYT	13
4.1	Kooreaktori	13
4.2	Reaktorikokeiden suorittaminen	14
5	TULOKSET	15
5.1	Aldehydien poisto asetonikolonnin syöttöaineesta	15
5.2	Aldehydien poisto kiertoasetonista	19
5.2.1	<i>Aldehydien poisto 50 % natriumhydroksidilla</i>	19
5.2.2	<i>Aldehydien poisto 25 % natriumhydroksidilla</i>	21
5.2.3	<i>Aldehydien poisto hapettimilla ja rikkihapolla</i>	28
5.3	Diasetonialkoholipitoisuuden määrittäminen	29
5.4	Veden vaikutus aldehydien konversioon	30
6	YHTEENVETO	33
	VIITELUETTELO	34

JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n Porvoon tuotantolaitokselle. Tutkimuksen taustalla on Borealisen vanhan fenolin tuotantolaitteiston hajotusreaktorin korvaaminen uudella patentoidulla teknologialla. Patentin haltijan määräyksestä fenolin tuotantoprosessissa syntyvää kiertasetoniksi kutsuttua hiilivetyvirtaa ei uudessa prosessissa saa kierrättää takaisin hajotusreaktoriin. Kiertoasetoniksi kutsuttua aldehydirikasta virtaa kierrätettäisiin systeemissä aldehydien konsentroimiseksi, jolloin myytävä tuoteasetoni pysyy tuotantospesifikaation mukaisena. Hajotusreaktorissa prosessin lähtöaine kumeenihydroperoksidi (CHP) hajotetaan asteittain rikkihappokatalyytillä fenoliksi ja asetoniksi. Hajoamisreaktio on voimakkaan eksoterminen. Tuotantoprosessi on esitelty sivulla 7 (kuva 1). Uudella teknologialla kasvatetaan tuotantokapasiteettia ja mahdollistetaan kumeenihydroperoksidin monivaiheinen hajotus. Monivaiheisessa hajotuksessa käytetään pienempiä katalyyttikonsentraatioita, jolloin eksoterminen reaktio on hitaampi ja paremmin hallittavissa. Tällöin reaktiosta vapautuu hitaammin lämpöenergiaa ja saadaan aikaan täydellisempi, lähtöainetta säästävä hajotusreaktio. Samalla tapahtuvien sivureaktioiden määrä vähenee ja sitä kautta epäpuhtauksien määrä pienenee. Lähtöainetta säästävällä ja lopputuotteiden suhteellista määrää parantavalla reaktiolla voidaan saavuttaa merkittäviä taloudellisia säästöjä. [1; 2; 3; 4.]

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää kokeellisesti miten fenoliprosessissa syntyvän kiertasetonin aldehydit voidaan poistaa niin, että lopullinen asetonituote täyttää asetonituotteelle ennalta asetetut raja-arvot ja että tuotehävikki olisi mahdollisimman vähäistä. Tutkimuksen suurimpina ongelmina olivat tuotantoprosessin monimutkaisuus, näytematriisin kompleksisuus, tuotehävikki, uusien epäpuhtauksien syntyminen ja poistettujen epäpuhtauksien stabiilisuus. Matriisin kompleksisuus ja reaktioista johtuvat koostumuksen vaihtelut vaikeuttivat analyyseja ja matriisin emäksisyys aiheutti analyysilaitteiston huoltovälin kaventumista. Tutkimuksen kokeellinen osuus suoritettiin vesihauteessa olevalla pienikokoisella paineenkestävällä reaktorilla (s.13 kuva 8). Reaktorissa muuttujia olivat paine, lämpötila, reagenssit ja konsentraatiot sekä reaktioaika. Tavoitteena oli hyödyntää saatuja tutkimustuloksia

fenolin tuotantoprosessissa asetonituotteen laadun pitämisessä spesifikaatioiden mukaisena erityisesti aldehydien suhteen. [1.]

Tutkimuksessa käytetty kiertoasetoni ja muut näytteet saatiin tuotantoprosessista. Näytteet analysoitiin Hewlett Packard 5890-kaasukromatografilla käyttäen FID-detektoria ja J&W Scientific/Agilent DB Wax-kapillaarikolonnia.

Päätavoitteena oli kehittää varamenetelmä aldehydien poistamiseksi kiertoasetonista siltä varalta, että ensisijainen aldehydien poistomenettely ei uuden hajotusteknologian käyttöönoton jälkeen olisi riittävä. Kehitettävä varamenetelmä pitäisi pystyä ottamaan käyttöön mahdollisimman nopeasti, mikäli ongelmia asetonituotteen laadussa ilmenisi.

Toisena tavoitteena oli kasvattaa kiertoasetonin puhdistusprosessin turvamarginaalia, joka vanhassa prosessissa ei ollut riittävän robusti (robustisuus = kyky vastustaa muutoksia) esimerkiksi tilanteissa, joissa prosessissa tapahtuu nopeita muutoksia. Turvamarginaalilla tarkoitetaan pitoisuutta, jonka verran tuotteen epäpuhtaudet voivat lisääntyä ilman, että sille asetetut raja-arvot ylittyvät. Riittävällä turvamarginaalilla voitaisiin estää tuotantoprosessissa tehtyjen muutosten ja lähtöaineiden laadun heijastuminen tuoteasetonin laatuun niin, että tuotteelle asetetut raja-arvot eivät ylittyisi.

Kiertoasetoni sisältää merkittävimpinä epäpuhtauksina asetaldehydiä ja propionaldehydiä. Näiden aldehydien poiston tulisi tapahtua tuotantoprosessissa jo käytössä olevilla kemikaaleilla, kuten lipeällä (NaOH), joka katalysoi aldehydien ja ketonien aldolireaktioita. Vertailun vuoksi testattiin myös muita kemikaaleja kuten happoja ja hapettimia. Käytössä olevien kemikaalien käytön perusteena oli uusien kemikaalien käyttöönoton kalleus tuotantoprosessissa.

2 FENOLIN TUOTANTOPROSESSI

2.1 Yleistä

Borealikesen Porvoon tuotantolaitoksen fenolin tuotantoprosessissa kumeeni eli isopropylibentseeni hapetetaan ensin kumeenihydroperoksidiksi eli CHP:ksi, jonka jälkeen se konsentroidaan alipainetislauksessa noin 82-painoprosenttiseksi. Tämän jälkeen väkevä CHP hajotetaan erillisessä hajotusreaktorissa (engl. cleavage) rikkihappokatalyytilla asetoniksi ja fenoliksi, joita reaktiomekanismin mukaan syntyy samassa moolisuhteessa. Reaktio on esitetty sivulla 8 (kuva 2). CHP:n rikkihapolla katalysoitu hajoamisreaktio on voimakkaan eksoterminen (jopa räjähdysmäinen) ja muodostuvan lämpöenergian määrä on suuri. Hapon väärä syöttösuhde voi johtaa CHP:n kumuloitumiseen reaktorissa, mikä saattaa pahimmassa tapauksessa johtaa reaktorin räjähtämiseen. Tämän vuoksi katalyytin ja CHP:n syöttö hajotusreaktoriin on tarkkaan kontrolloitua ja reaktori on varustettu erilaisin turvajärjestelmin sekä mekaanisella murtolevyllä. Hajotusreaktorissa syntyy lukuisia sivutuotteita, joista osa on peräisin kumeenin kierrätysvirrasta tulevista yhdisteistä. Kumeenin kierrätysvirta sisältää kumeenin lisäksi muun muassa etyylibentseeniä ja n-propyylibentseeniä. Kierrätysvirta johdetaan hapetusreaktoriin yhdessä tuoreen kumeenin (kumeenituote) kanssa, kuten prosessikuvauksesta sivulla 7 (kuva 1) on esitetty. Hapetusreaktorissa kumeenin lisäksi useat muut yhdisteet hapettuvat hydroperoksiedeiksi, jotka lopulta hajoavat hajotusreaktorissa rikkihappokatalyytin vaikutuksesta. Etyyli – ja propyylibentseenien hapetusreaktorissa syntyvien hydroperoksidien hajoamistuotteita ovat fenolin lisäksi asetonaldehydi ja propionaldehydi, reaktiot on esitetty sivulla 8 (kuva 2). [1; 2; 3; 4; 5.]

Borealikesen fenolin tuotantoprosessissa taloudellisista syistä prosessissa syntyvistä hiilivetyvirroista mahdollisimman moni pestään tai muuten käsitellään ja saatetaan uudelleen käytettävään muotoon esimerkiksi hydrogenoimalla eli hydraamalla. Käsitellyt hiilivetyvirrat palautetaan prosessiin. Fenoliprosessia voidaan kutsua lähes suljetuksi prosessiksi, sillä tuotteiden lisäksi systeemistä poistuu varsin vähän materiaalia. Kierrätyksellä säästetään sekä raaka-ainekuluissa että hiilivetyjen hävityskuluissa. Kierrätyksen seurauksena myös epäpuhtaudet ja niiden aiheuttajat kiertävät prosessissa ja pyrkivät rikastumaan kiertävissä hiilivetyvirroissa, kuten aldehyditi kiertoasetonissa. Uudessa tuotantoprosessissa sama kiertoasetonivirta sisältäisi huomattavasti

tavasti vähemmän aldehydejä, koska sitä ei kierrätettäisi, vaan se erotettaisiin omaksi puhdistettavaksi virraksi. Tämä ei kuitenkaan yksin riittäisi täyttämään tuoteasetonille asetettuja raja-arvoja, eikä se kasvattaisi asetonin puhdistusprosessin turvamarginaalia. [1.]

Eroina vanhan ja uuden patentoidun teknologian välillä on uusi hajotusreaktori, joka käsittää yhden reaktorin sijaan useita reaktoreita, joissa tapahtuu CHP:n monivaiheinen hajotus. Uudella hajoitusteknologialla CHP voidaan hajottaa monivaiheisesti pienemmällä happokatalyyttimäärällä kuin aiemmin. Reaktio on tällöin hallitumpi ja siitä vapautuu hitaammin lämpöenergiaa, jolloin aikaansaadaan täydellisempi lähtöainetta säästävä ja lopputuotteita suosiva reaktio. Myös sivutuotteita syntyy tällöin vähemmän. Hajoamisreaktioiden nopeutta voidaan hidastaa katalyyttikonsentraation pienentämisen lisäksi reaktorin vesimäärän säädöllä, jolloin jo 1 %:n vesilisäyksellä reaktiionopeus pienenee merkittävästi, jolloin vesi toimii reaktioinhibiittorina. Toisena erona on kiertoasetonivirran erottaminen kierrätysjärjestelmästä omaksi puhdistettavaksi virraksi, joka on kuvattu sivulla 7 olevassa prosessikuvauksessa (kuva 1). [1; 2; 3; 4.]

2.2 Aldehydien poisto uudessa fenolin tuotantoprosessissa

Vanha fenolin tuotantoprosessi ei ollut asetonin puhdistuksen kannalta tyydyttävä, sillä prosessin suorituskyky asetonin spesifikaatioon nähden (= turvamarginaali) oli eräiltä osin riittämätön. Tällöin tuotannossa tehdyt muutokset tai lähtöaineen laadun vaihtelut saattoivat näkyä suoraan tuotteessa spesifikaatioylityksinä. Yhtenä päämääränä uuden teknologian osalta oli ensisijaisesti suosia aldehydien poistossa taloudellista ja mahdollisimman yksinkertaista ratkaisua (vaihtoehto 1), jossa kiertoasetonivirta johdettaisiin takaisin pesukolonneihin ja lipeää lisättäisiin asetonivirran sekaan asetonin puhdistuskolonnissa. Lipeäsyötön tarkoituksena on estää aldehydejä tislautumasta asetonin mukana asetonituotesäiliöön. Tämä ratkaisu olisi vanhan kaltainen, mutta se ei todennäköisesti tarjoaisi asetonin puhdistuksessa ylimääräistä turvamarginaalia. Toisaalta ratkaisu olisi hyvin taloudellinen ja yksinkertainen vaihtoehto. Lipeäsyötön toimimisen ehtona on se, että syöttökohta on kolonnin syöttövirran yläpuolella, jolloin lipeävirta kohtaa höyrystyneet aldehydit ja painaa ne takaisin vesifaasiin. Tällöin lipeän kanssa rea-

goineen aldehydit poistuisivat erotuskolonnista vesifaasin mukana korkeamman kiehumispisteen vuoksi. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli kehittää varamenetelmä (vaihtoehdot 2 ja 3) siltä varalta, että ensisijainen vaihtoehto (vaihtoehto 1) ei olisi riittävä ja asetonituotteen laadussa ilmenisi ongelmia.

Toissijaiselle, varalle kehitettävässä menetelmässä (vaihtoehto 2) kiertoasetoni oli tarkoitus puhdistaa reaktorissa, joka oli valmistettu vanhasta käytettämättömäksi jääneestä tislaukskolonnista. Ratkaisu vaatisi lisäinvestointeja mutta itse reaktorin valmistaminen olisi taloudellista, sillä kolonnin vaatimat muutokset olivat vähäisiä ja se oli valmiiksi sopivalla paikalla tuotantoalueella. Reaktorilla kasvatettaisiin todennäköisesti myös asetoninpuhdistuksen turvamarginaalia huomattavasti. Tätä vaihtoehtoa tutkittaessa tutkimuksen kohteena oli asetonikolonnin ylimeno eli kiertoasetoni, jonka virtausnopeus tuotannossa on noin 3 tonnia tunnissa. Asetonin viipymäaika erillisessä reaktorissa olisi säädeltävissä maksimin ollessa 3 tuntia, jonka aikana riittävä konversio ja stabiilisuus tulisi saavuttaa. Viipymäaika säädeltäisiin reaktorissa olevan asetonin pinnankorkeudella, jonka säätäminen tapahtuisi asetonin ulosottovirran tilavuutta muuttamalla. Tällöin suurin osa reaktorissa olevasta asetonista saavuttaa pidemmän reaktioajan. Katalyyttinä toimiva lipeä syötettäisiin reaktoriin annospumpulla. Reaktorissa olevaa asetonin ja reaktioita katalysoivan lipeän seosta kierrätettäisiin pumpun kautta takaisin reaktoriin riittävän sekoituksen varmistamiseksi. Kiertoasetonissa aldehydikonsentraation on korkea, joten aldehydien poistaminen olisi optimaalista juuri kiertoasetonista. Aldehydien aiheuttajien (etyylibentseeni ja n-propyylibentseeni) poistaminen järjestelmästä olisi huomattavasti vaativampaa ja sen tulisi tapahtua prosessin aiemmissa vaiheissa. [11.]

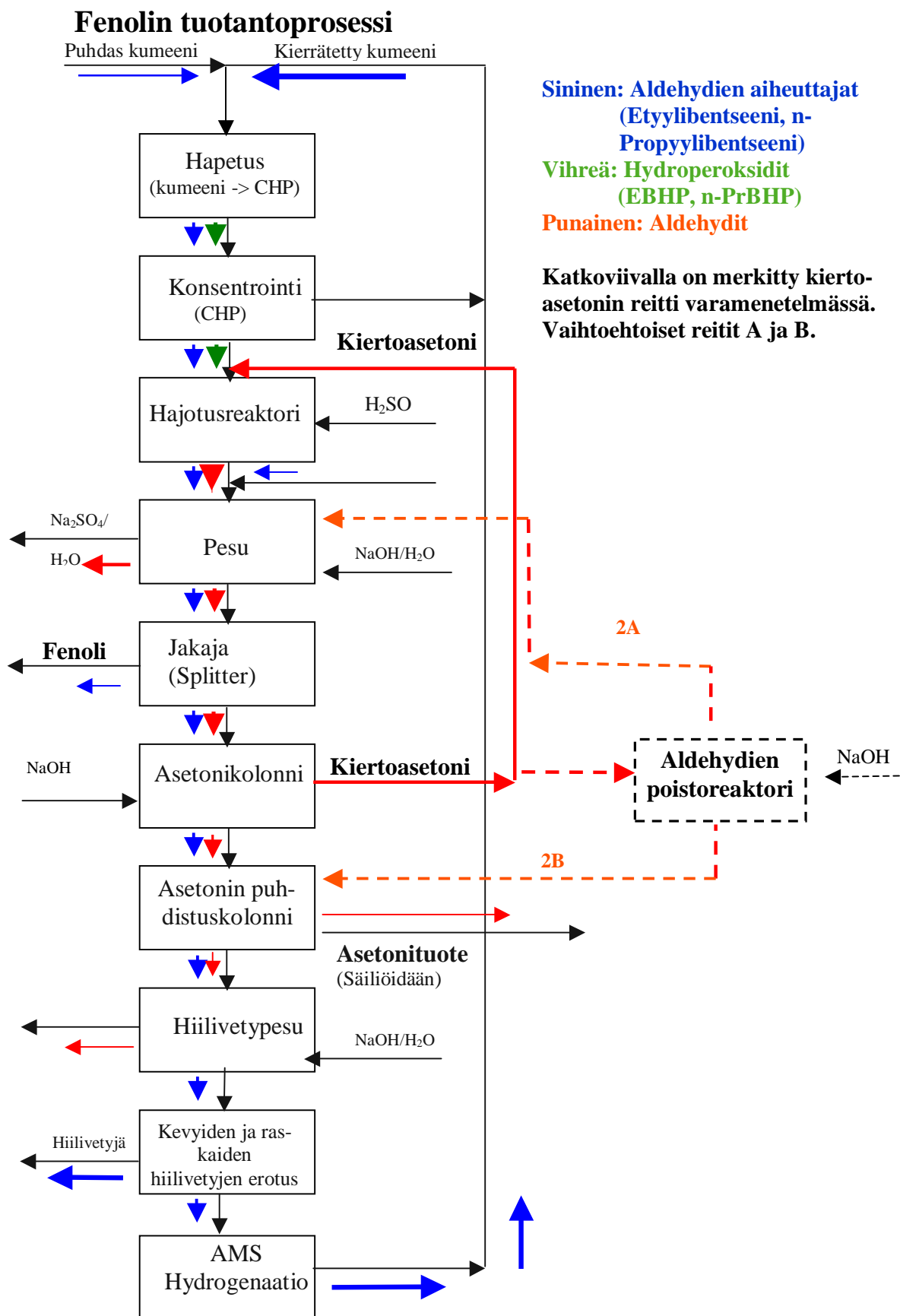
Aldehydireaktorissa puhdistettu asetonin oli tarkoitus joko johtaa vaihtoehdon 2A mukaisesti takaisin pesukolonneihin tai vaihtoehdon 2B mukaisesti suoraan asetonin puhdistuskolonneihin, josta tuoteasetoni tislataan ja johdetaan säiliöihin. Vaihtoehdot on esitelty prosessikuvauksessa sivulla 7 (kuva 1).

Vaihtoehdossa 2A kiertoasetoni johdettaisiin puhdistusreaktorista pesukolonneihin. Tämän vaihtoehdon etuna olisi asetonin puhdistuksen edelleen kasvanut turvamarginaali mutta riskinä olisi pesussa poistuvien epäpuhtauksien kulkeutuminen jakajan (engl. splitter) läpi fenolituotteeseen. Haittana olisi myös toisesta pesusta johtuva tuotehävikki ja ylimääräiset kulut. Tuotehävik-

ki johtuisi pääasiassa diasetonialkoholin poistumisesta systeemistä jäteveden mukana sen sijaan, että se kulkeutuisi asetonin mukana asetonin puhdistuskolonneihin, jossa se hajoaisi takaisin asetoniksi veden läsnä ollessa kuumuuden vaikutuksesta. Reaktio on esitetty sivulla 9 (kuva 3). Tämä johtuu diasetonialkoholin paremmasta liukoisuudesta veteen kuin asetoniin. [6; 7.]

Vaihtoehdossa 2B kiertoasetoni johdettaisiin suoraan asetonin puhdistuskolonneihin. Tällöin puhdistuksessa olisi pienempi turvamarginaali ja se edellyttäisi riittävää aldehydien konversiota, mutta sillä säästettäisiin tuotetta, eikä siitä koituisi ylimääräisiä kuluja, ja lisäksi se olisi fenolituotteen kannalta riskitön. Tuotehävikiltä vältyttäisiin, koska puhdistuskolonnin olosuhteet ovat ihanteelliset diasetonialkoholin hajoamiselle.

Tutkimuksessa tutkittiin kokeellisesti myös toista vaihtoehtoista (vaihtoehto 3) aldehydienpoistoratkaisua, jossa aldehydit poistettaisiin asetonikolonnin syöttövirrasta, joka oli monimutkainen vesifaasin ja orgaanisen faasin seos. Massavirtaus tuotannossa noin 30 tonnia tunnissa eli kymmenkertainen kiertoasetoniin verrattuna. Maksimiviipymisaika on tällä virralla noin 30 minuuttia. Tällöin syöttöaineeseen vain lisättäisiin riittävä määrä lipeää. Vaihtoehto olisi edullinen eikä se vaatisi isoja muutoksia olemassa olevaan prosessiin. Ongelmana olisi lyhyt viipymäaika, sekä syntyvien epäpuhtauksien määrä suuresta virrasta johtuen. Vaihtoehdon suurimpana riskinä olisi kolonnien erotuskyky, joka ei välttämättä olisi riittävä syntyvien epäpuhtauksien käsittelemiseen. Tällöin syntyneet epäpuhtaudet aiheuttaisivat mahdollisia laatuongelmia sekä asetonituotteessa että fenolituotteessa.



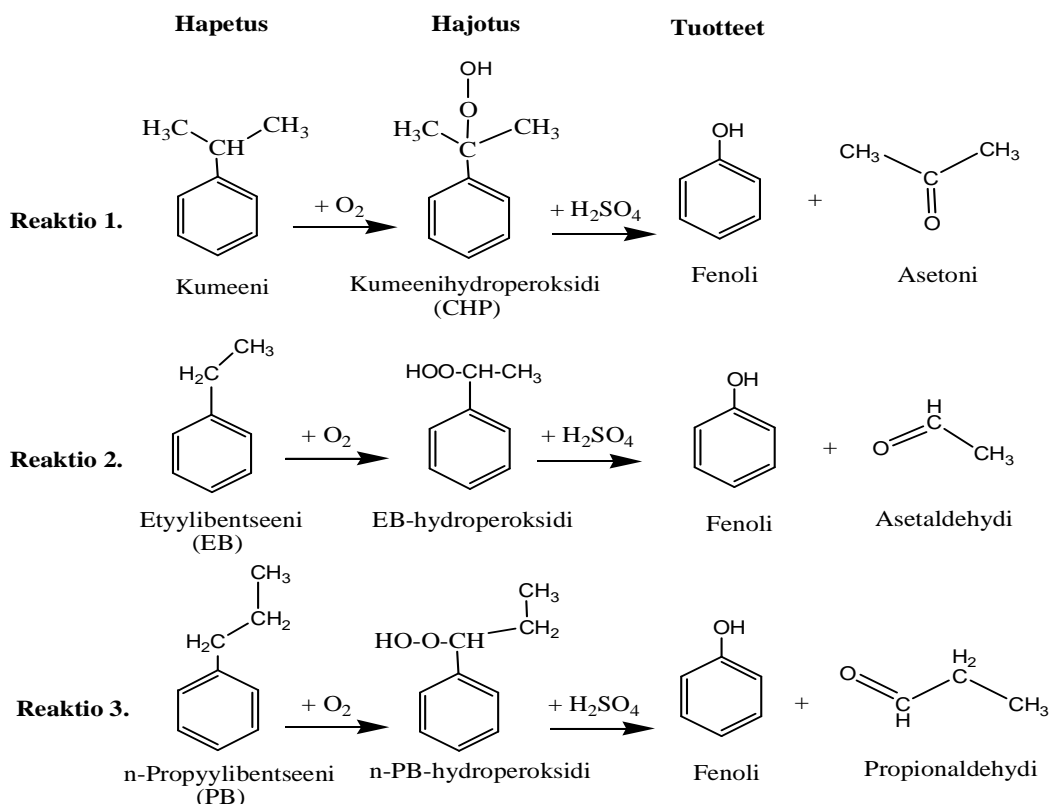
Kuva 1. Fenolin tuotantoprosessi

3 TEORIA

3.1 Hajoamisreaktiot fenolin tuotantoprosessissa

Hajotusreaktorissa tapahtuvien hydroperoksidien hajoamisreaktiot ovat hyvin samankaltaisia. Kullakin hydroperoksidilla on sille ominainen aldehydi tai ketoni, jota muodostuu hajoamisreaktiossa fenolin lisäksi (kuva 2). Kaikissa reaktioissa molempia hajoamistuotteita syntyy samassa moolisuhteessa. Hydroperoksidien, etenkin kumeenihydroperoksidin rikkihappokatalysoidut eksotermiset hajoamisreaktiot ovat hyvin kiivaita, jopa räjähdysmäisiä reaktioita, joissa muodostuu huomattava määrä lämpöenergiaa. [5; 8.]

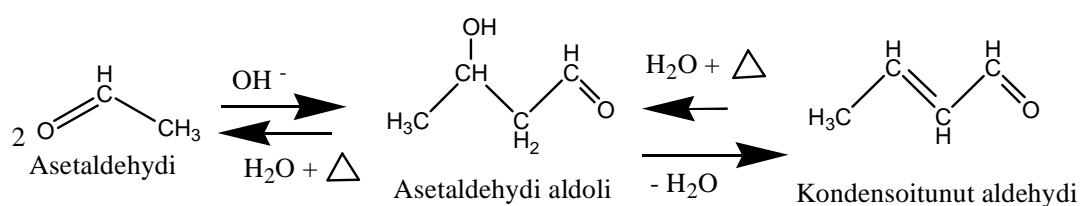
Aldehydin tai ketonin rakenne on peräisin aromaattiseen renkaaseen kiinnittyneestä peroksidiosan hiiliketjusta. Hydroperoksidin hajotessa hydroksyyli-ryhmä uudelleen järjestäytyy ja kiinnittyy aromaattiseen renkaaseen muodostaen fenolimolekyylin. Aromaattiseen renkaaseen kiinnittynyt hiiliketju irtaantaa ja muodostaa kaksoissidoksen jäljellejääneeseen happeen, näin syntynyt ketoni/aldehydi saa sille ominaisen rakenteen. [5; 8.]



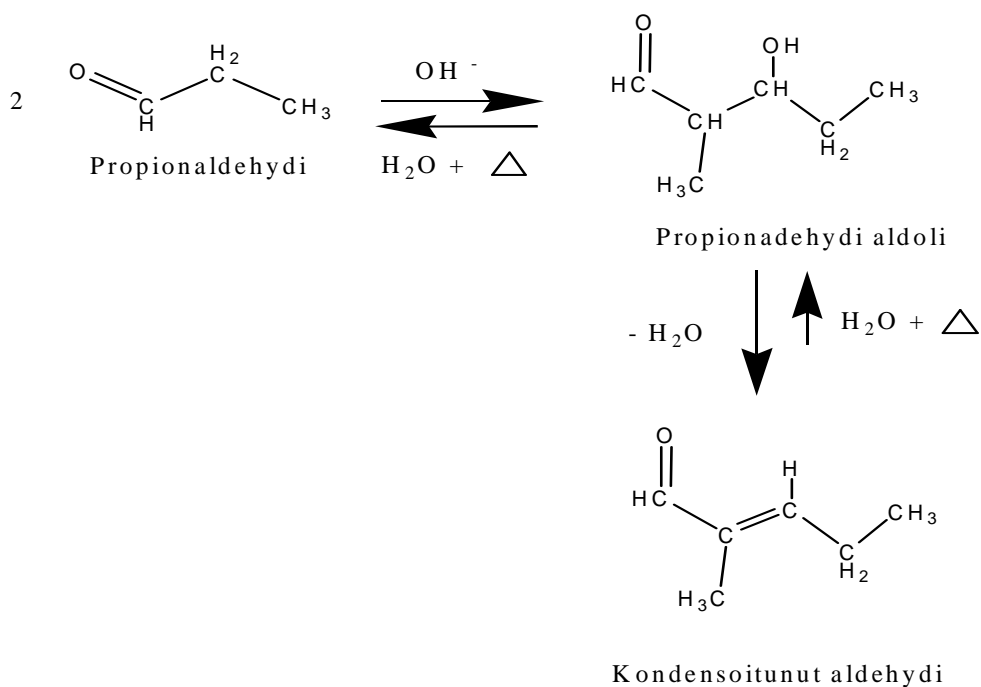
Kuva 2. Tyypillisimmät hapetus- ja hajotusreaktiot, sekä niiden tuotteet [5; 8.].

3.2 Aldehydien ja ketonien aldolireaktiot

Tutkimuksessa epäpuhtautena olevien aldehydien poistamisen lähtökohtana oli orgaanisen kemian synteeseissä laajalti käytetty aldehydien ja ketonien aldoliadditio- ja aldolikondensaatioreaktio. Näiden aldolireaktioiden katalyytteinä toimivat sekä hapot että emäkset. Kiertoasetonin ja sen epäpuhtauksiensa aldolikondensaatioreaktioiden tutkiminen aloitettiin tuotantoprosessissa jo käytössä olevalla natriumhydroksidilla. Alla olevissa kuvissa on esitetty sekä asetaldehydin että propionaldehydin aldoliadditio- ja aldolikondensaatioreaktiot (kuvat 3 ja 4). [7; 9.]

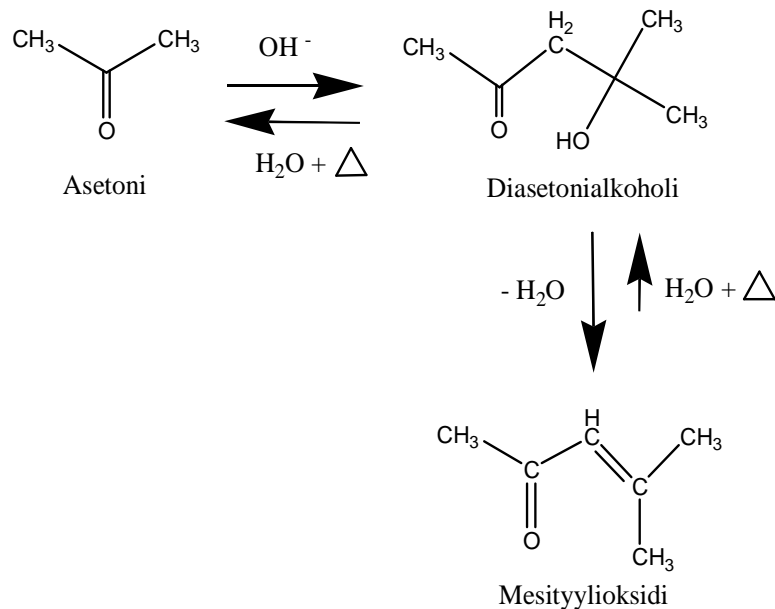


Kuva 3. Asetaldehydin emäskatalysoidut aldolireaktiot [9.]



Kuva 4. Propionaldehydin emäskatalysoidut aldolireaktiot [9.]

Vaikka asetonin eli 2-propanonin reaktiivisuuden tiedettiin olevan heikompi kuin kiertoasetonissa epäpuhtauksina esiintyvien aldehydien (asetaldehydi, propionaldehydi), niin asetonin tiedettiin reagoivan emäksisissä olosuhteissa aldoliadditio- ja kondensaatioreaktioiden mukaisesti muodostaen ensin diasetonialkoholia (4-hydroksi-4-metyyli-2-pentanoni), joka reagoi edelleen muodostaen mesityylioksidia (4-metyyli-3-penten-2-oni). Diasetonialkoholin muodostuminen on nopea tasapainoreaktio, jossa muutama prosentti asetonista reagoi diasetonialkoholiksi. Tasapainoreaktion nopeuteen vaikuttaa katalyytin määrä. Asetonin reagoiminen tarkoittaisi tuotehävikkiä ja sitä kautta taloudellisia menetyksiä. Tämän vuoksi tutkimuksessa kiinnitettiin paljon huomiota asetonin reaktioihin (kuva 5). [7; 9; 10.]

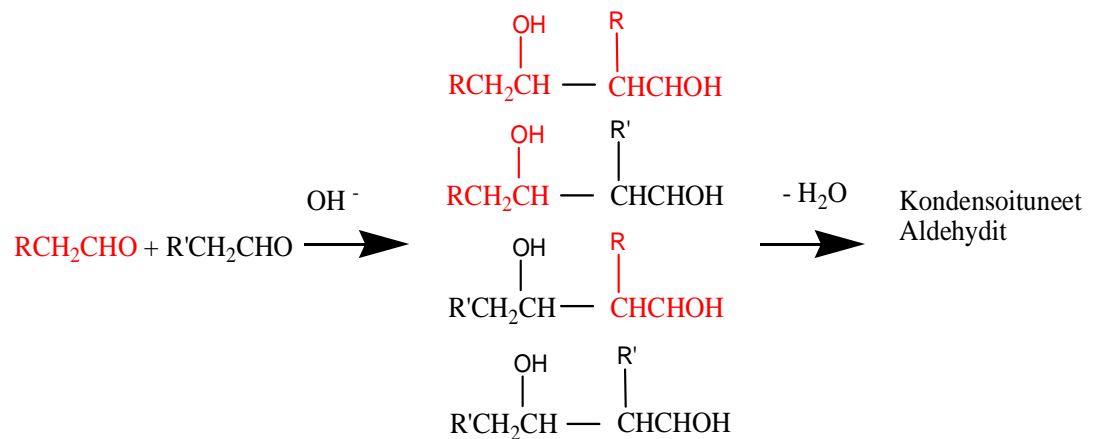


Kuva 5. Asetonin emäskatalysoidut aldoliadditio- ja aldolikondensaatioreaktiot [7.]

Borealoksen fenolintuotantoprosessissa käytössä olevalla laitteistolla asetonin ei voida erottaa aldehydeistä tislamalla johtuen aldehydien alemmasta kiehumispisteestä. Aldehydien kondensoiminen kuitenkin nostaa yhdisteen kiehumispistettä ja tällä tavoin haluttu tuote (asetoni) olisi mahdollista erottaa kondensoituneista aldehydeistä tislamalla. Tällöin kondensoidut aldehydit poistuisivat prosessista pesuveden mukana. Asetonin puhdistuksen kannalta aldolireaktiot tekee ongelmalliseksi se, että aldolireaktio on reversiibeli eli

palautuva (vrt. irreversiibeli eli palautumaton). Tällöin vaarana on aldolien ja jopa kondensoitujen aldehydien palautuminen takaisin aldehydeiksi lämmön vaikutuksesta veden läsnä ollessa. Kondensoituneet aldehydit ovat kuitenkin huomattavasti palautumattomampia kuin aldolit. Asetonin puhdistuskolonnin pohjan olosuhteet ovat ihanteelliset sekä diasetonialkoholin että muiden aldolien palautumisreaktioille, joten aldehydien kondensoiminen riittävän stabiileiksi on välttämätön kiertoasetonivirran puhdistamiseksi. [9; 10.]

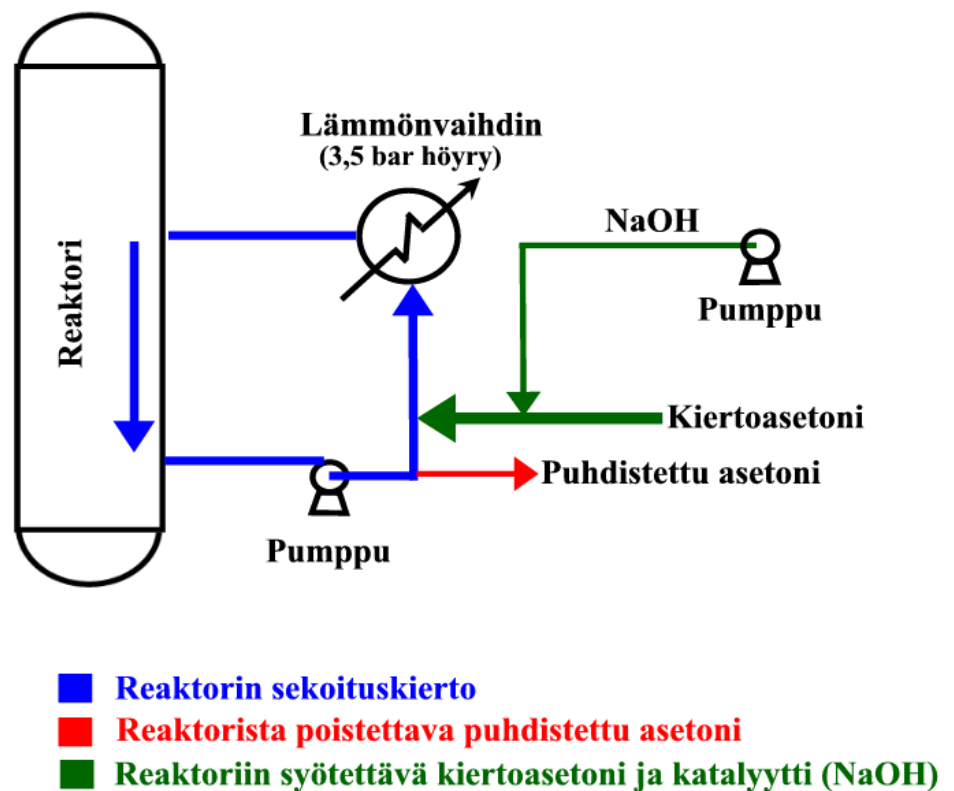
Aldehydien kondensoituminen havaitaan parhaiten analysoitujen näytteen aldehydipitoisuuksien pienenemisenä, uusien tuotteiden syntymisellä ja niiden pitoisuuksien kasvamisena. Lisäksi voidaan havainnoida reaktorissa tapahtuvia reaktioita sakkojen ja värien syntymistä. Kondensoitujen aldehydien analysoimisen ja niiden piikkien tunnistamisen kromatogrammista tekee vaikeaksi se, että aldoleja voi muodostua useamman eri aldehydin välillä. Kaksi eri aldehydiä voi muodostaa neljää erilaista aldolia, ja kun nämä aldolit osittain tai kokonaan kondensoituvat, olisi analysoitavia yhdisteitä ja kromatogrammista tunnistettavia piikkejä lukuisia. Kahden eri aldehydin aldoli additioreaktiot on esitetty kuvassa 6. [9.]



Kuva 6. Kahden aldehydin aldoli additio reaktiot [9.]

3.3 Aldehydien poistoreaktori

Aldehydien poistoreaktori valmistettaisiin erotuskolonnista ja se olisi toimintaperiaatteeltaan CSTR-tyyppinen reaktori (engl. Continuous stirred tank reaktor). Reagenssia eli kiertasetonia syötettäisiin reaktoriin jatkuvasti yhdessä katalyytin eli lipeän kanssa. Samalla reagoivutta tuotetta poistettaisiin jatkuvasti. Reaktioaikaa säädeltäisiin reaktorin pinnankorkeudella eli ulos otettavan tuotteen määrällä. Sekoitus tuotettaisiin reaktoriin pumpulla, joka kiertäisi reagenssin ja katalyytin seosta lämmönvaihtimen läpi takaisin reaktoriin. Tällä järjestelyllä aikaansaataisiin riittävä sekoitus ja reaktorin lämmitys haluttuun optimilämpötilaan (kuva 7). [11.]

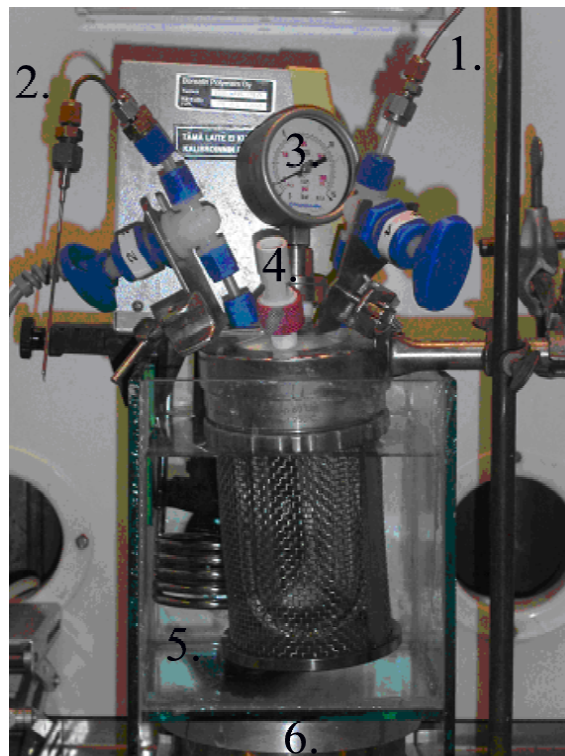


Kuva 7. Aldehydien poistoreaktorin toimintaperiaate [11.]

4 LAITTEISTO JA KOEJÄRJESTELYT

4.1 Kooreaktori

Tutkimuksen kokeellinen osuus suoritettiin vesihauteessa olevalla pienikokoisella paineenkestävällä Büchi AG:n valmistamalla "miniclave"-reaktorilla (kuva 8). Reaktori on upotettuna vesihauteeseen, jossa veden lämpötila on säädettävissä 0,1 °C:n tarkkuudella. Vesihauteessa oleva pumppu kierrättää lämmintä vettä hauteessa varmistaen reaktorin tasaisen lämpenemisen. Reaktorin sisätilavuus on 200 ml ja paineenkestävyys 6 baaria 100 °C lämpötilassa [12]. Käytännössä paineenkestoa rajoittaa varoventtiilissä käytetty kumiseptumi. Reaktoriosa on valmistettu lasista, jolloin reaktorissa tapahtuvia reaktioita voidaan havainnoida. Turvallisuussyistä lasinen reaktoriosa on päällystetty metalliverkolla.



Kuva 8. Büchi miniclave -kooreaktori

Kuvassa olevan reaktorin funktionaaliset osat:

1. Typpilinja reaktoriin.
2. Näytteenottolinja.
3. Painemittari.
4. Varoventtiili, jossa septumi, jonka läpi voitiin myös injektoida reagensseja.
5. Lämpöhaude.
6. Magneettisekoittaja.

4.2 Reaktorikokeiden suorittaminen

Reaktori typetettiin aina ennen kokeen aloittamista, samoin kuin näytteenottoon tarkoitetut septumilla varustetut lasiset ampullit. Vesihautteen lämpötila säädettiin vakioiksi ja lämpötilan oikeellisuus tarkistettiin tarkkuuslämpömittarilla. Typettämällä reaktorista ja lasipulloista poistettiin ilma, jonka sisältämä happi voisi hapettaa aldehydejä orgaanisiksi hapoiksi ja näin ollen vääristäisi analyysituloksia. Näytteenotto reaktorista tapahtui näytteenottolinjasta reaktorissa olevan ylipaineen avulla. Myös kokeen aikana reaktori voitiin tarvittaessa paineistaa typellä ylipaineen aikaansaamiseksi. Magneettisekoittajaa pidettiin päällä koko kokeen ajan. Reagenssit lisättiin varoventtiilistä reaktoriin siten, että kiertoasetoninäyte viimeisenä johtuen aldehydien ja asetonin alhaisesta kiehumispisteestä. Tällä minimoitiin aldehydien mahdollinen haihtuminen reaktorista. Kokeen jälkeen reaktori pestiin kuumalla vedellä sekä huuhdeltiin tislattulla vedellä ja tämän jälkeen asetonilla. Lopuksi reaktori huuhdeltiin typellä. Reaktorista saatujen näytteiden analyysituloksia verrattiin ennen kokeen aloittamista analysoidun nollanäytteen analyysituloksiin.

Tuotannosta ja reaktorista saadut näytteet analysoitiin Hewlett Packard 5890 kaasukromatografilla käyttäen FID detektoria ja J&W Scientific/Agilent DB Wax kapillaarikolonnia. Menetelmässä käytettiin sisäisenä standardina toluenia, joka injektoidiin tuoreeseen näytteeseen ennen reaktorikokeen aloittamista. Reaktorikokeissa käytetty näyttemäärä oli 150 ml.

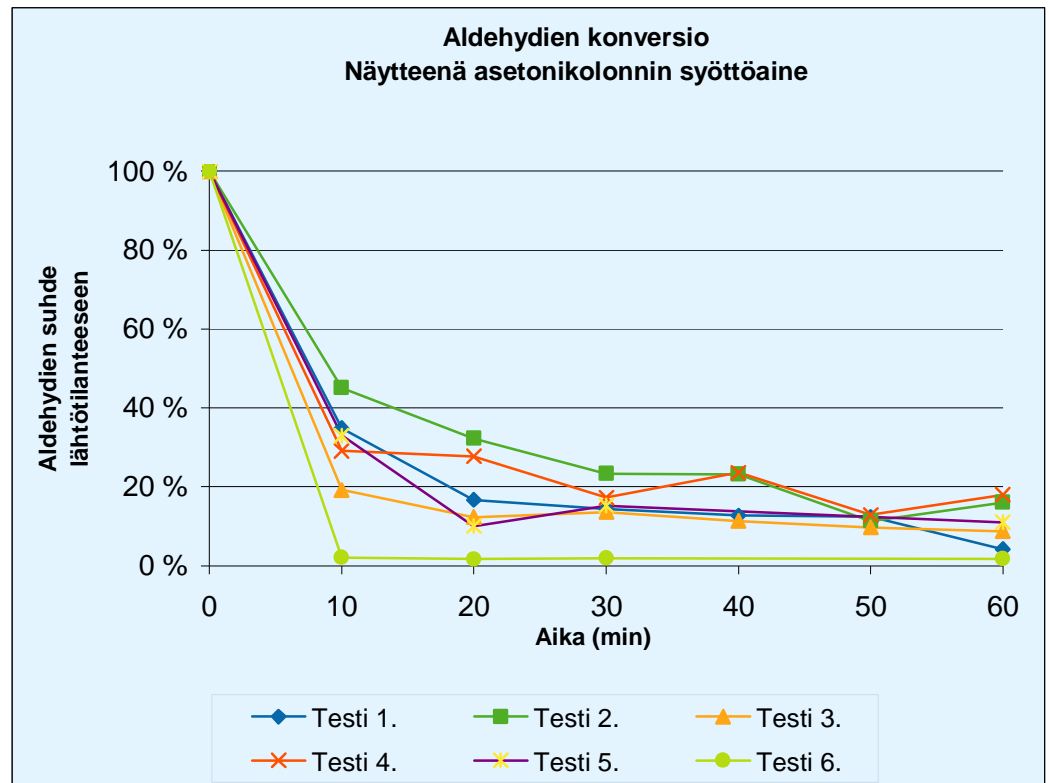
5 TULOKSET

5.1 Aldehydien poisto asetonikolonin syöttöaineesta

Aldehyditutkimus aloitettiin tutkimalla asetonikolonin syöttövirtaa (kuva 1, sivu 7), joka tulee fenoliprosessin pesukolonista jakajan läpi asetonikoloniin. Asetonikolonissa syöttövirrasta tislataan aldehydit ja osa asetonista. Tätä tislettä kutsutaan kiertoasetoniksi, joka johdettiin vanhassa prosessissa takaisin hajotusreaktoriin. Uudessa prosessissa kiertoasetoni erotettaisiin omaksi puhdistettavaksi hiilivetyvirraksi. Asetonikolonin syöttöaine oli kaksifaasinen. Kokonaistilavuudesta noin 1/3 oli vesifaasia ja 2/3 hiilivetyfaasia, joka koostui pääasiassa asetonista, kumeenista ja alfa-metyylityreenistä. Kaikkiin testisarjoihin näytteeksi otettiin homogenoitua syöttöainetta, jossa on sekä orgaaninen faasi että vesifaasi paitsi testiin 6, jolla tutkittiin veden vaikutusta aldehydien konversioon. Testiin 6 otettiin näytteeksi vain syöttöaineen orgaanista faasia. Suoritettiin kuuden testin sarja, jossa tutkittiin lämpötilan, lipeämäärän, paineen ja veden vaikutusta aldehydien konversioon. Paineen vaikutusta tutkittaessa reaktori paineistettiin tyypellä näytteen lisäämisen jälkeen. Ylipaineen avulla tutkittiin, olivatko aldehydit reaktorin kaasufaasissa, jolloin ne eivät kondensoituisi. Ylipaineesta johtuen osa muutoin kaasufaasissa olevista aldehydeistä pysyisi nestefaasissa, jossa kondensoituminen tapahtuu, ja näin ollen ylipaineessa saavutettaisiin parempi konversio. Testien tiedot näkyvät alla olevassa taulukossa (taulukko 1) ja konversiot kuvassa 9.

Taulukko 1. Asetonikolonin syöttöaineen testisarja

Testi	Lämpötila °C	50% NaOH (ml)	Ylipaine (Bar)	Näytemäärä (ml)
Testi 1.	80	0,5	0	150
Testi 2.	80	0,2	0	150
Testi 3.	60	0,5	0	150
Testi 4.	60	0,2	0	150
Testi 5.	80	0,5	1,5	150
Testi 6.	80	0,5	0	150 (Orgaaninenfaasi)

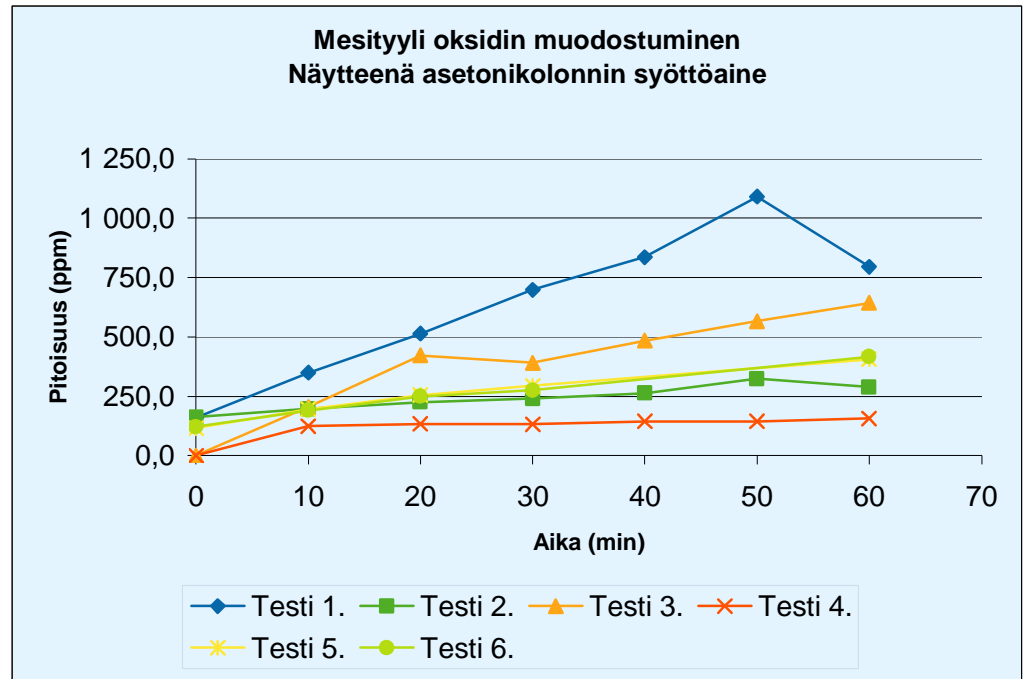


Kuva 9. Aldehydien konversio asetoni-kolonnin syöttöainematriisissa

Testisarjassa tarkasteltiin aldehydien konversiota sekä merkittävimpien sivutuotteiden, kuten mesityylioksidin (MEO) ja diasetonialkoholin (DIAOH) muodostumista. MEO ja DIAOH ovat peräisin asetonin aldolireaktioista, jotka on esitelty sivulla 10 (kuva 5).

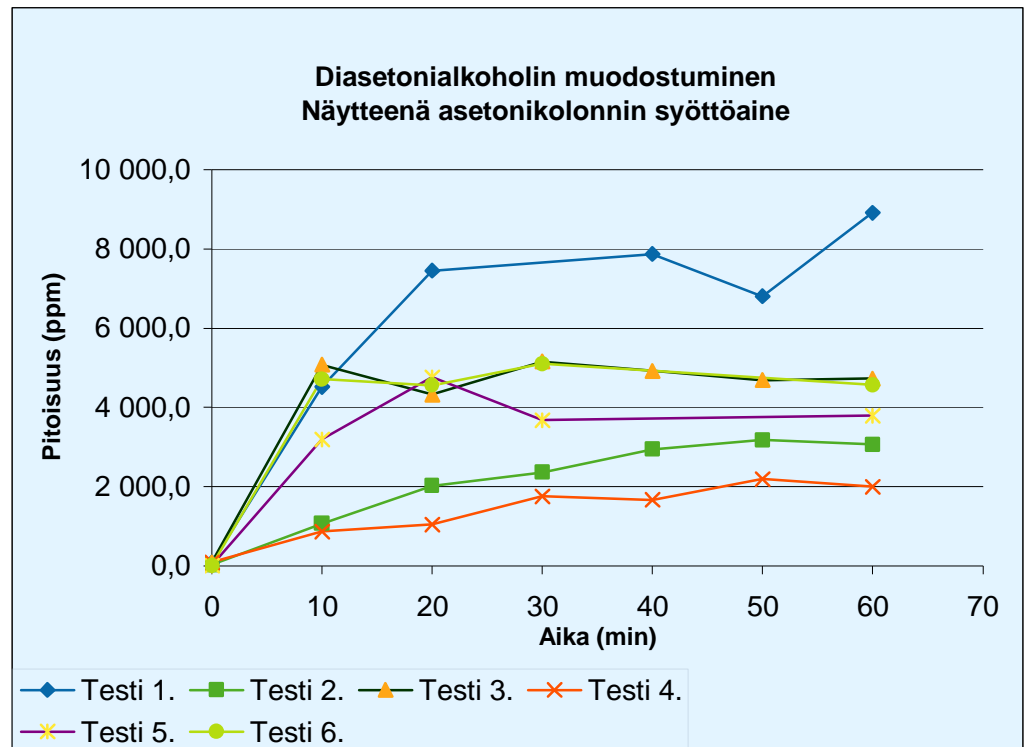
Testisarjan konversiot vaihtelivat ollen sekä alle että yli 90 %. Paras konversio 98 % saavutettiin testissä 6 (orgaaninen faasi) suurella lipeämäärällä ja korkealla lämpötilalla. Lukuun ottamatta testiä 6 ei 30 minuutissa saavutettu riittävää konversiota, jotta asetonituotteelle määrätyt spesifikaatiot saavutettaisiin. Homogenoidulla syöttöaineella tehtyjen testien paras konversio 96 % saavutettiin myös suurella lipeämäärällä korkeassa lämpötilassa 60 minuutin reaktioajalla. Ylipaineella ei havaittu olevan vaikutusta konversioon. Pelkällä orgaanisella faasilla tehdyssä testissä mesityylioksidia muodostui huomattavasti vähemmän, kuin samassa lämpötilassa ja samalla lipeämäärällä syöttöainematriisissa tehdyllä testillä (kuva 10). Tästä voidaan päätellä, että vedellä on vaikutusta konversioon ja epäpuhtauksien syntymiseen. Homogenoidulla näytteellä tehdyissä testeissä epäpuhtauksien muodostuminen oli suoraan riippuvainen lämpötilasta ja reaktioseoksen NaOH konsentraatiosta, kuten myös aldehydien konversiokin. Homogenoidulla näytteellä ei saavutettu riittävää konversiota 30 minuutissa ja koska vedettömissä olosuhteissa

saatiin nopeammin parempi konversio ja vähemmän epäpuhtauksia, tulokset puolsivat aldehydien poistoa itse kiertoasetonista. Myöskään pelkän orgaanisen faasin käsitteleminen lipeällä ei ole mahdollista tuotantoprosessissa.



Kuva 10. Mesityylioksidin muodostuminen asetonikolonnin syöttöaineessa

Diasetonialkoholia muodostui testiä 4 lukuun ottamatta niin paljon, että pitoisuudet menivät käytetyssä menetelmässä kromatografian mittausalueen yli, eikä tarkkoja pitoisuuksia saatu analysoidua. Tämän vuoksi kuvassa 11 esitetyt tulokset ovat vain suuntaa antavia testiä 4 lukuun ottamatta. Diasetonialkoholia tiedettiin kuitenkin muodostuvan useita prosentteja oleva pitoisuus. Käytetyssä menetelmässä DIAOH:n osalta suurin mitattavapitoisuus oli noin 3000 ppm riippuen injektoidusta näytemäärästä. Tuloksista kuitenkin nähdään, että diasetonialkoholin muodostumisessa oli suuria eroja. Suurella lipeä määrällä sekä 60 °C että 80 °C lämpötiloissa diasetonialkoholia muodostui jo 10 minuutissa mittausalueen yli menevä pitoisuus, kun taas 60 °C lämpötilassa pienellä lipeämäärällä pysyttiin mittausalueen sisällä koko testin ajan.



Kuva 11. Diasetonialkoholin muodostuminen asetonikolonnin syöttöaineessa.

Tämän testisarjan näytteiden stabiilisuutta tutkittiin stabiilisuustestillä, johon näytteeksi otettiin testi 4:n 40 minuuttia reaktorissa ollutta kiertoasetoniseosta. Tyypellä huuhdeltuun näyteputkeen injektoidiin 2 ml homogenoitua näytettä ja 2 ml vettä. Näyteputkea lämmitettiin 80 °C lämpötilassa 7,5 tuntia, jonka jälkeen näyte analysoitiin yhdessä nollanäytteen kanssa. Tällaiset olosuhteet voisivat palauttaa kondensoidut yhdisteet takaisin aldehydeiksi myös tuotannossa. Testitulokset kuitenkin osoittivat, että jo 40 minuutissa aldehydit on mahdollista kondensoida riittävän pysyviksi yhdisteiksi 50 % natriumhydroksidilla kyseisessä matriisissa.

5.2 Aldehydien poisto kiertoasetonista

5.2.1 Aldehydien poisto 50 % natriumhydroksidilla

Kiertoasetonivirran matriisi oli hyvin erilainen verrattuna asetonikolonnin syöttöaineeseen. Virtausnopeus kiertoasetonivirrassa on kymmenen kertaa pienempi kuin syöttövirrassa eli noin 3 tonnia tunnissa. Jo yksin tämä puolsi kiertoasetonin käyttöä, koska tällöin muodostettaisiin huomattavasti vähemmän epäpuhtauksia ja tarvittaisiin vähemmän katalyyttiä. Syöttöaineella tehdyllä kokeella oli osoitettu, että paineella ei ollut merkittävää vaikutusta konversioon, joten sitä ei enää tutkittu. Toisaalta asetonin kiehumispiste on normaali-ilmanpaineessa 56 °C, jolloin sekä kooreaktorissa että tuotannossa olevassa reaktorissa olisi painetta noin 0,5 – 2,0 baaria riippuen käytettävästä lämpötilasta (60 – 80 °C) [5].

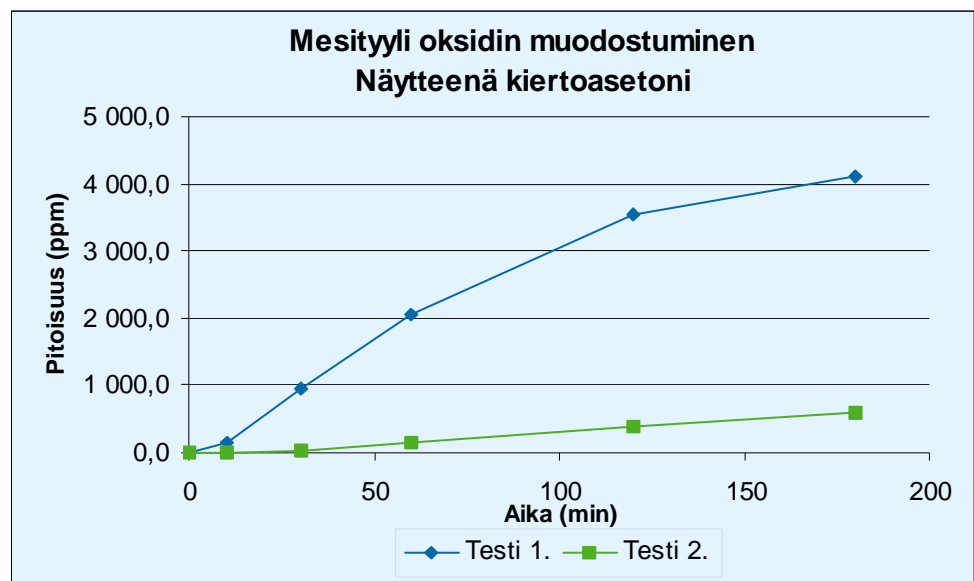
Kiertoasetonin tutkiminen aloitettiin suuntaa antavalla kahden testin sarjalla (taulukko 2). Tällä testattiin edellisissä testeissä tehokkaimmiksi ja tehottomimmiksi havaittuja olosuhteita, joiden välistä optimiolosuhteiden uskottiin löytyvän. Olosuhteiden välillä havaittiin todella suuri ero sekä konversiossa että sen nopeudessa (taulukko 3). Ero oli huomattavasti suurempi, kuin asetonikolonnin syöttöaineella. Mesityylioksidia muodostui huomattavasti enemmän ja nopeammin korkeammassa lämpötilassa suuremmalla lipeäkonsentraatiolla kuin alhaisemmissa lämpö- ja konsentraatioolosuhteissa (kuva 12). Diasetonialkoholia muodostui molemmissa testeissä niin paljon, että pitoisuudet menivät käytetyn analyysimenetelmän mittausalueen yli, kuten aiemmissakin mittauksissa. Mittausalueen suurin mitattava pitoisuus (noin 3000 ppm) ylitettiin jo 10 minuutissa molemmissa testeissä. Testissä 1 saavutettiin riittävä aldehydien konversio jo 10 minuutin reaktioajan jälkeen, jotta asetonituotteelle asetetut kriteerit täytyisivät, kun taas testissä 2 riittävää konversiota ei saavutettu huomattavasta diasetonialkoholin määrästä huolimatta.

Taulukko 2. Testisarja ääriolosuhteiden testaamiseksi

Testi	Vesihautteen lämpötila (°C)	50 % NaOH (ml)	Näytemäärä (ml)
Testi 1.	80	0,5	150
Testi 2.	60	0,2	150

Taulukko 3. Tulokset testien konversioista

Aika (min)	Testi 1. Aldehydien konversio	Testi 2. Aldehydien konversio
0	0,0 %	0,0 %
10	98,2 %	36,0 %
30	98,8 %	38,9 %
60	99,6 %	47,5 %
120	99,6 %	62,5 %
180	99,7 %	74,6 %



Kuva 12. Mesityylioksidin muodostuminen kiertoasetonissa

Kiertoasetonimatriisissa diasetonialkoholia ja mesityylioksidia muodostui huomattavasti enemmän kuin syöttöaineessa, vaikka käytetyt olosuhteet olivat samat. Tämä johtui kiertoasetonin suuremmasta asetonipitoisuudesta. Tällöin diasetonialkoholin tasapainoreaktion mukaisesti sitä muodostuu enemmän kiertoasetonissa. Diasetonialkoholi taas reagoi edelleen mesityylioksidiksi, joka selittää taas suuremman mesityylioksidin muodostumisen. [2; 3.]

Tämän testisarjan kondensoitujen aldehydien stabiilisuutta tutkittiin kuten edellä laimentamalla näytettä vedellä 1:1 ja lämmittämällä seosta 7,5 tuntia 80 °C lämpötilassa. Näytteeksi valittiin tässäkin tapauksessa 40 minuuttia reaktorissa ollutta asetonia. Molempien testisarjojen stabiilisuus testattiin ja

kummassakin tapauksessa kondensaatio osoittautui epästabiiliksi ja näytteissä ilmeni aldehydien palautumista.

5.2.2 Aldehydien poisto 25 % natriumhydroksidilla

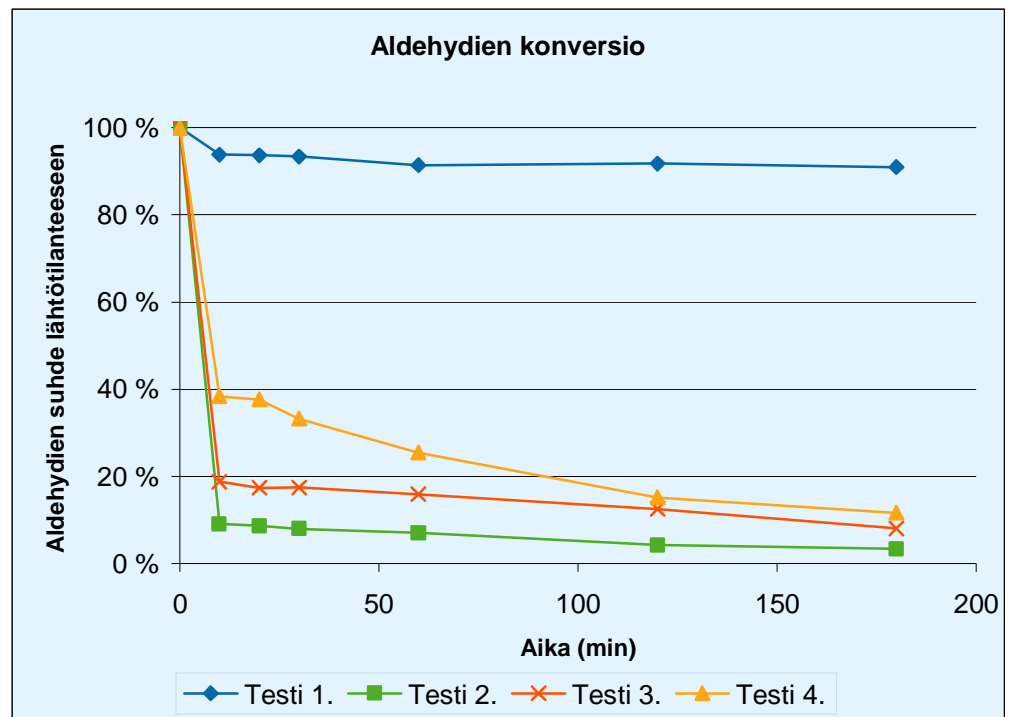
Aikaisemmilla testeillä oli todistettu, että aldehydien kondensoiminen 50 % natriumhydroksidilla on mahdollista vaikkakin riittämättömällä stabiilisuudella. Suurimpana ongelmana 50 % natriumhydroksidin käytössä on sen käsiteltävyys ja saatavuus tuotantoalueella. Sitä varten olisi rakennettava oma lämmitettävä putkilinja, joka vaatisi ylimääräisiä lämmittämiä ja pumppuja. Myös tämän vuoksi 25 % natriumhydroksidin käyttöä suositettiin. Ongelmana oli myös sivureaktioiden määrä, joiden seurauksena lyhyessä ajassa suuri määrä asetonia reagoi diasetonialkoholiksi ja mesityylioksidiksi aiheuttaen tuotehävikkiä. Laimeammalla lipeäkatalyytillä uskottiin muodostuvan vähemmän sivutuotteita. Lisäksi lämpötilaa muutettiin testeissä 60 °C – 80 °C välillä koettaen saavuttaa optimi olosuhteet myös lämpötilan suhteen, sillä myös lämpötilalla tiedettiin olevan suuri vaikutus kondensaatioon ja ei-toivottuihin sivureaktioihin.

Testisarjoissa 25 % natriumhydroksidia injektoidiin reaktoriin tietyssä moolisuhteessa näytteen kokonaisaldehydikonsentraatioon nähden. Testattuja moolisuhteita olivat: 1/4, 1/2, 1 ja 2. Ennen kunkin testin aloittamista analysoidiin kaasukromatografilla 0-näytteen aldehydipitoisuus jonka perusteella laskettiin 25 % natriumhydroksidin määrä haluttuun moolisuhteeseen. Testisarja on esitetty taulukossa 4.

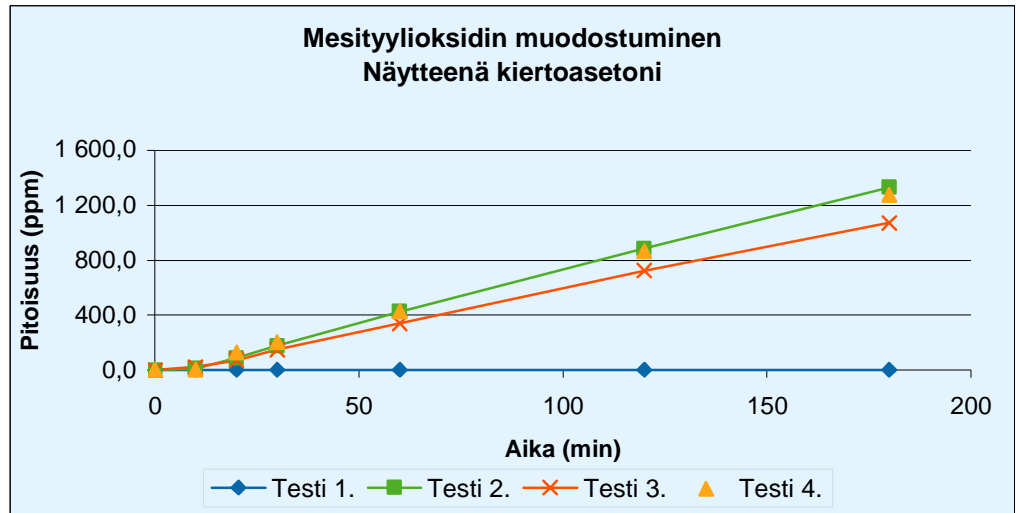
Taulukko 4. Testisarja 25 % natriumhydroksidilla 60 °C lämpötilassa

Testi	Vesihautteen lämpötila (°C)	Moolisuhde NaOH(25%)/Aldehydit	Näytemäärä (ml)
Testi 1.	60	1/4	150
Testi 2.	60	1/2	150
Testi 3.	60	1/1	150
Testi 4.	60	2/1	150

Kuvasta 13 nähdään, että $\frac{1}{4}$ moolisuhde oli riittämätön aldehydien kondensoimiseksi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Muiden testien osalta tuloksena oli että aldehydien konversio oli sitä parempi, mitä vähemmän 25% natriumhydroksidia reaktoriin injektoitiin. Toisin sanoen mitä vähemmän vettä reaktoriin pääsi, sitä parempi oli konversio. Testissä 2 saavutettiin $96,7\%$ konversio 180 minuutin reaktioajalla ja $92,1\%$ konversio 60 minuutin reaktioajalla. Mesityylioksidin muodostumisessa ei testien 2-4 välillä havaittu suuria vaihteluita, kuten nähdään kuvasta 14. Optimikatalyyttimääräksi (25% natriumhydroksidi) osoittautui $\frac{1}{2}$ moolisuhde aldehydeihin nähden reaktorin lämpötilan ollessa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Kuva 13. Aldehydien konversio 25% natriumhydroksidilla kiertoasetonissa



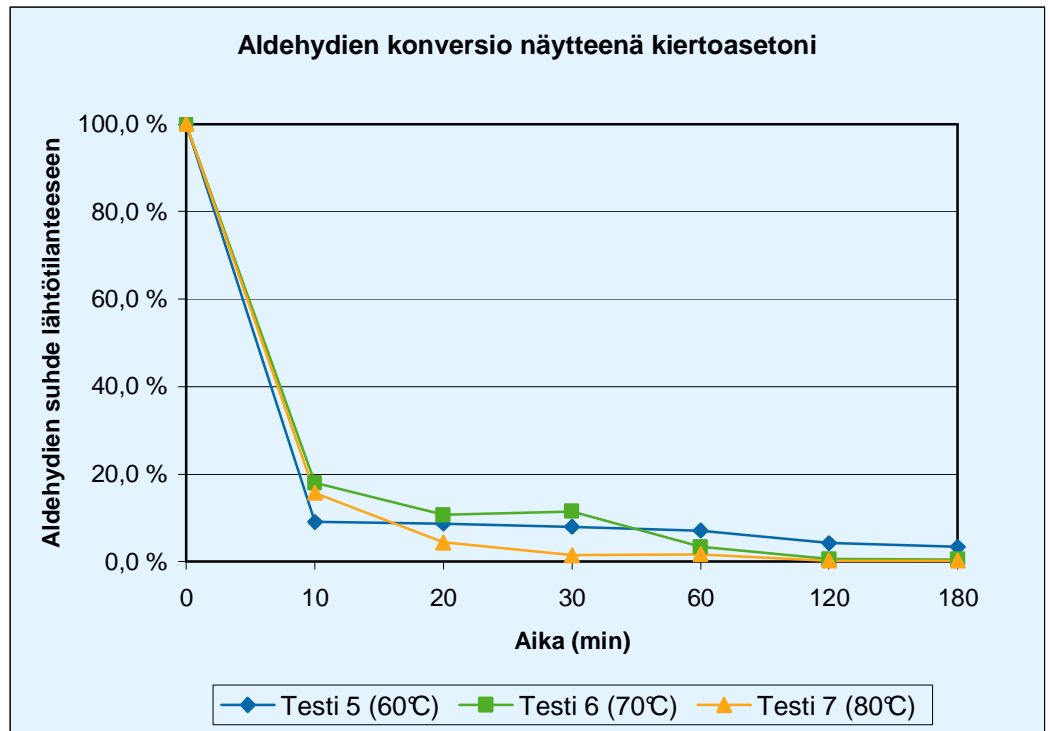
Kuva 14. Mesityylioksidin muodostuminen 25 % natriumhydroksidilla kiertoasetonissa

Koska 25 % natriumhydroksidin $\frac{1}{2}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden saatiin paras konversio, tutkimuksia jatkettiin optimi lämpötilan löytämiseksi. Suoritettiin $\frac{1}{2}$ moolisuhteen testi lämpötiloissa 70 °C ja 80 °C, joista saatuja tuloksia verrattiin 60 °C tehdyn testin tuloksiin. Tulokset konversioista ovat taulukossa 5 ja kuvassa 15. Epäpuhtauksien muodostumista mitattiin mesityylioksidin muodostumisella (kuva 16).

Lämpötilassa 60 °C tehdyllä testillä riittävä konversio saavutettiin noin 30 – 60 minuutin reaktioajalla. Kuten tuloksista nähdään (taulukko 5, kuva 15) 70 °C ja 80 °C lämpötiloissa tehdyissä testeissä konversioiden ero on varsin vähäinen. Kummallakin lämpötilalla saavutettiin riittävä konversio jo noin 20 minuutissa, jotta asetonituotteelle asetetut kriteerit saavutettaisiin. Kaikkien kolmen eri lämpötilassa tehdyn testien välillä erot konversiossa olivat melko vähäisiä, kuitenkin siten, että 60 °C lämpötilassa tehty testi erottui kahdesta muusta selvästi.

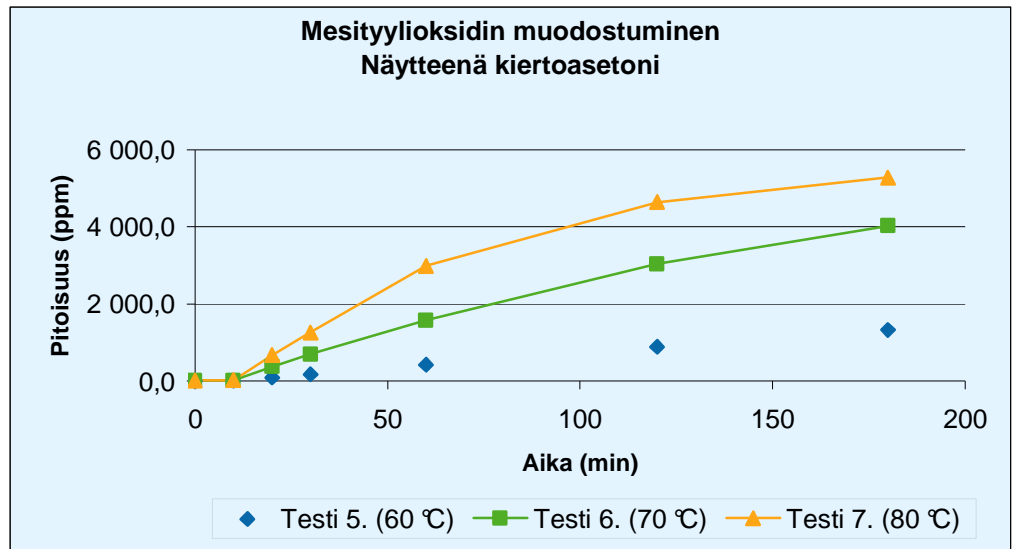
Taulukko 5. Aldehydi konversio eri lämpötiloissa 25 % NaOH $\frac{1}{2}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden

Testi	Moolisuhde	Vesihautteen lämpötila	Reaktio aika (min)	Konversio (%)
Testi 5..	1/2	60 °C	180	96,7
Testi 6.	1/2	70 °C	180	99,5
Testi 7.	1/2	80 °C	180	99,8



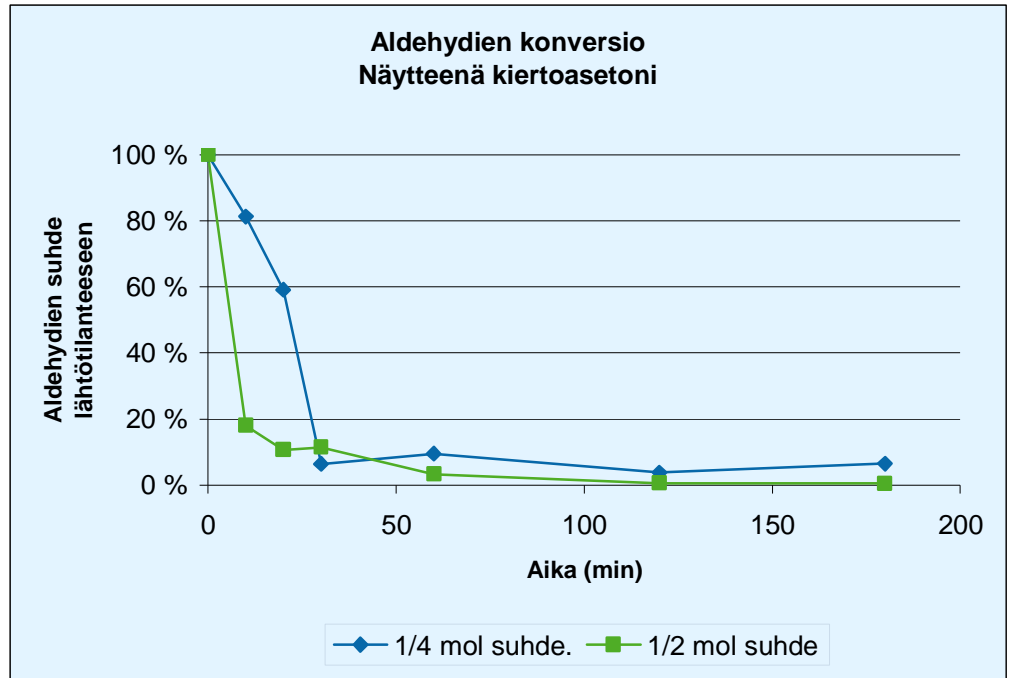
Kuva 15. konversio 25 % natriumhydroksidilla ½ moolisuhteella aldehydeihin nähdän eri lämpötiloissa kiertasetonissa

Mesityylioksidin muodostumisessa taas havaittiin merkittävä ero, kuten nähdään kuvasta 16. Lämpötilassa 80 °C mesityylioksidi a muodostui yli 1000 ppm enemmän kuin 70 °C lämpötilassa, jossa siinäkin muodostui yli 2500 ppm enemmän kuin 60 °C lämpötilassa. Myös energian säästösyistä johtuen alemmassa lämpötilassa toimiminen olisi taloudellisempaa tuotantoprosessissa. Tämän testisarja stabiilisuustesti kuitenkin osoitti että 60 °C lämpötilassa saavutettu konversio oli huomattavasti pysymättömämpi kuin 70 °C lämpötilassa. Huonompi stabiilisuus aiheuttaisi aldehydien palautumista ja pienentäisi haluttua turvamarginaalia tai jopa aiheuttaisi tuoteasetonin raja-arvojen ylityksen.



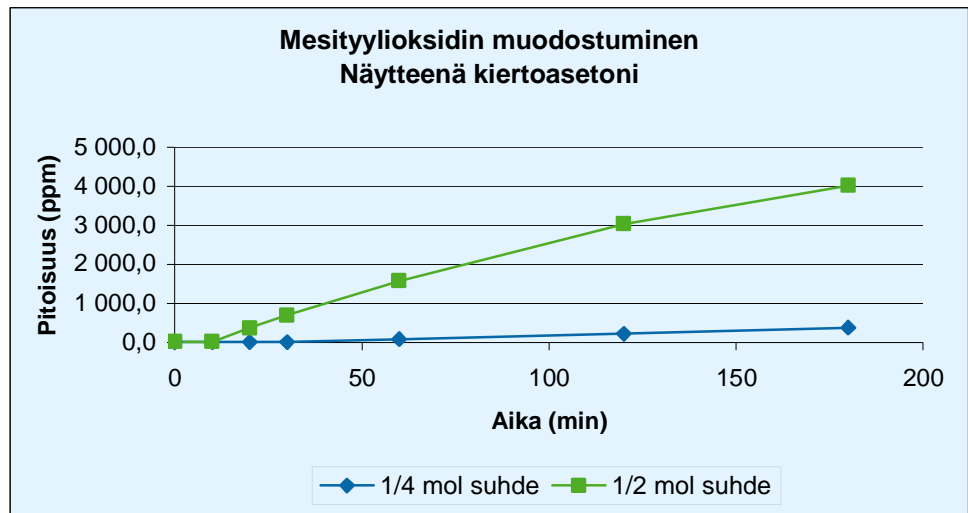
Kuva 16. Mesityylioksidin muodostuminen eri lämpötiloissa 25 % natriumhydroksidilla $\frac{1}{2}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden

Tähän asti saadut tulokset osoittivat, että 25 % natriumhydroksidia käytettäessä $\frac{1}{2}$ moolisuhteessa aldehydeihin nähden saavutettiin riittävä konversio jo 60 °C lämpötilassa ja huomattavasti paremmalla stabiilisuudella 70 °C lämpötilassa. Ongelmana oli edelleen sivureaktioiden määrä ja niistä johtuva tuotehävikki, erityisesti mesityylioksidin muodossa. Tämän vuoksi $\frac{1}{4}$ moolisuhteella jatkettiin tutkimuksia, vaikkei 60 °C lämpötilassa aikaan saatu merkittävää konversiota. Suoritettiin testi $\frac{1}{4}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden 70 °C lämpötilassa. Kuvassa 17 näkyvät tulokset osoittavat, että yli 90 % konversio saavutettiin lämpötilaa nostamalla. Vertailun vuoksi kuvassa näkyy samassa lämpötilassa tehdyn testin tulokset, jossa katalyyttiä käytettiin $\frac{1}{2}$ moolisuhteessa aldehydeihin nähden.



Kuva 17. Aldehydien konversio 25 % natriumhydroksidilla $\frac{1}{4}$ ja $\frac{1}{2}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden lämpötilassa 70 °C

Saavutettu konversio oli selvästi heikompi ja hitaampi kuin $\frac{1}{2}$ moolisuhteella. Mesityylioksidia muodostui kuitenkin merkittävästi vähemmän kuin aikaisemmissa testeissä, kuten nähdään kuvasta 18. Sekä konversio että mesityylioksidin muodostuminen ajanfunktiona osoitti, että ensimmäisen 30 minuutin aikana reaktionopeus on hidas ja kiihtyy tämän jälkeen niin, että riittävä konversio saavutettiin 60 – 120 minuutissa. Konversio oli huonompi, kuin $\frac{1}{2}$ moolisuhteella mutta sen katsottiin olevan riittävä ja lisäksi sivureaktioiden määrä saatiin vähenemään merkittävästi.



Kuvaaja 18. Mesityylioksidin muodostuminen 25 % natriumhydroksidilla $\frac{1}{4}$ ja $\frac{1}{2}$ moolisuhteella aldehydeihin nähden lämpötilassa 70 °C.

Tämän testisarjan stabiilisuutta tutkittiin edellisestä poiketen laimentamalla näytettä vedellä ja kumeenilla ja lämmittämällä seosta 70 °C lämpötilassa 6,0 - 7,5 tuntia. Tämä järjestely vastasi enemmän tuotannossa vallitsevia olosuhteita. Typetettyyn näytepulloon injektointiin 1 ml näytettä ja 2,4 ml vettä ja 2,4 ml kumeenia. Seosta sekoitettiin hyvin, jonka jälkeen analysoitiin 0-näyte orgaanisesta faasista. Lämmittämisen jälkeen näyte analysoitiin uudelleen. Kondensoidut aldehydrit osoittautuivat stabiileiksi $\frac{1}{2}$ moolisuhteessa 70 °C lämpötilassa tehdyn testin kummassakin näytteessä ja ainoastaan minimalista aldehydien palautumista havaittiin. Enemmän palautumista havaittiin 60 °C lämpötilassa $\frac{1}{2}$ moolisuhteessa tehdystä testistä. Stabiilisuus $\frac{1}{4}$ moolisuhteessa 70 °C lämpötilassa tehdystä testistä osoittautui jäävän kahden edellä mainitun testin väliin. Stabiilisuuden katsottiin olevan riittävä, vaikka palautumista havaittiin. Testisarjan stabiilisuustestien tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Stabiilisuustestien tulokset

Katalyyttimäärä (moolisuhde)	1/2	1/4	1/2
Lämpötila (°C)	60	70	70
Stabiilisuus	Huono \longrightarrow Hyvä		

5.2.3 Aldehydien poisto hapettimilla ja rikkihapolla

Vertailun vuoksi aldehydien poistoa testattiin myös vetyperoksidilla ja kumeenhydroperoksidilla, jotka molemmat ovat hapettimia, sekä rikkihapolla. Käytetyistä hapettimista vetyperoksidi on huomattavasti voimakkaampi. Työskentelyssä asetonin ja vetyperoksidin kanssa pH:n säätö natriumhydroksidilla emäksiseksi oli ehdottoman tärkeää, sillä happamissa olosuhteissa asetoni muodostaa vetyperoksidin kanssa räjähdysherkän seoksen. Testisarja on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Testisarja aldehydien poistamiseksi hapettimilla ja rikkihapolla

Testi	Lämpötila (°C)	Reagenssi 1	Reagenssi 2	Näytemäärä (ml)
H ₂ SO ₄	60	0,2 ml H ₂ SO ₄ (96 %)	-	150
CHP	60	2 ml CHP (n. 82 p- %)	-	150
NaOH + H ₂ O ₂	60	0,1 ml NaOH (50 %)	5ml H ₂ O ₂ (30 %)	150

Millään käytetyllä hapettimella tai rikkihapolla (taulukko 7) ei tapahtunut merkittävää aldehydien konversiota. Kaikissa testeissä tapahtui reaktioita, joista tiettyjen komponenttien pitoisuuksien kasvu kertoi.

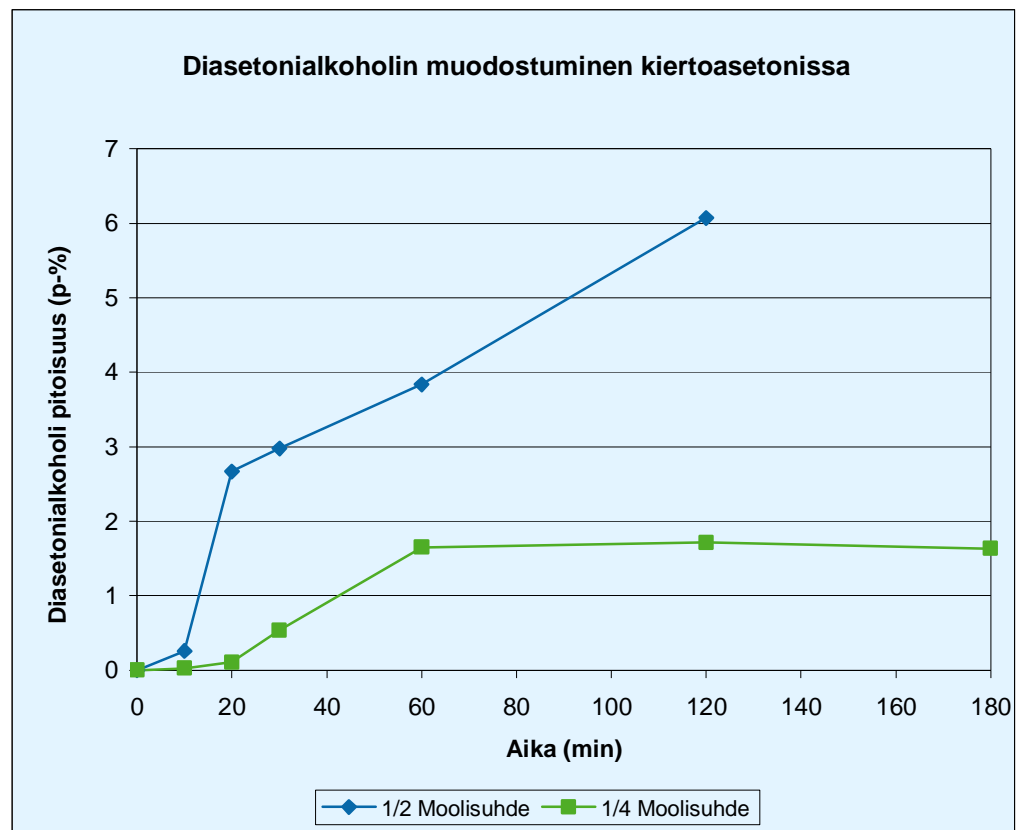
Rikkihappotestissä vain asetoni reagoi ja tästä indikaationa oli mesityylioksidin ja diasetonialkoholin pitoisuuden kasvu, kun taas aldehydipitoisuudessa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia.

CHP-testissä taas merkittävimpana reaktiona oli CHP:n hajoaminen, josta metanolin ja AMS pitoisuuksien kasvu kertoi, aldehydipitoisuudessa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia.

Emäksisissä olosuhteissa tehdyssä vetyperoksidi testissäkään ei tapahtunut merkittävää aldehydien vähenemistä. Merkittävimpana reaktiona oli vetyperoksidin hajoaminen, joka nosti reaktorin paineen kahteen baariin 20 minuutissa. Turvallisuussyistä testi keskeytettiin.

5.3 Dasetonialkoholipitoisuuden määrittäminen

Aikaisemmillä mittauksissa epäpuhtauksien määrää oli mitattu mesityylioksidin muodostumisella ja dasetonialkoholin muodostumisesta oli saatu vain suuntaa antavia tuloksia. Reaktorin optimiolosuhteiden löydyttyä tutkittiin dasetonialkoholin muodostumista, jotta mahdollisiin ongelmiin tai tuotehävikkiin osattaisiin varautua. Dasetonialkoholin muodostumista tutkittiin testisarjoilla, joissa käytettiin optimaaliseksi (70 °C) osoittautunutta lämpötilaa. Katalyyttimääräksi valittiin optimialueen maksimi- ja minimimoolisuhteet $\frac{1}{2}$ ja $\frac{1}{4}$ NaOH (25 %) suhteessa aldehydien moolimäärään. Suoritettiin reaktoritestit ja analysoitiin reaktorista saadut näytteet samalla kromatografilla kuin aikaisemmat näytteet. Kromatografian menetelmää muutettiin suurempien, prosenttiluokkaa olevien pitoisuuksien määrittämiseen sopivaksi. Analysoitiin $\frac{1}{4}$ ja $\frac{1}{2}$ moolisuhteilla 70 °C lämpötilassa tehtyjen testien dasetonialkoholipitoisuudet. Tulokset osoittivat, että suuremmalla lipeämäärällä dasetonialkoholia muodostui huomattavasti enemmän (kuva 19).

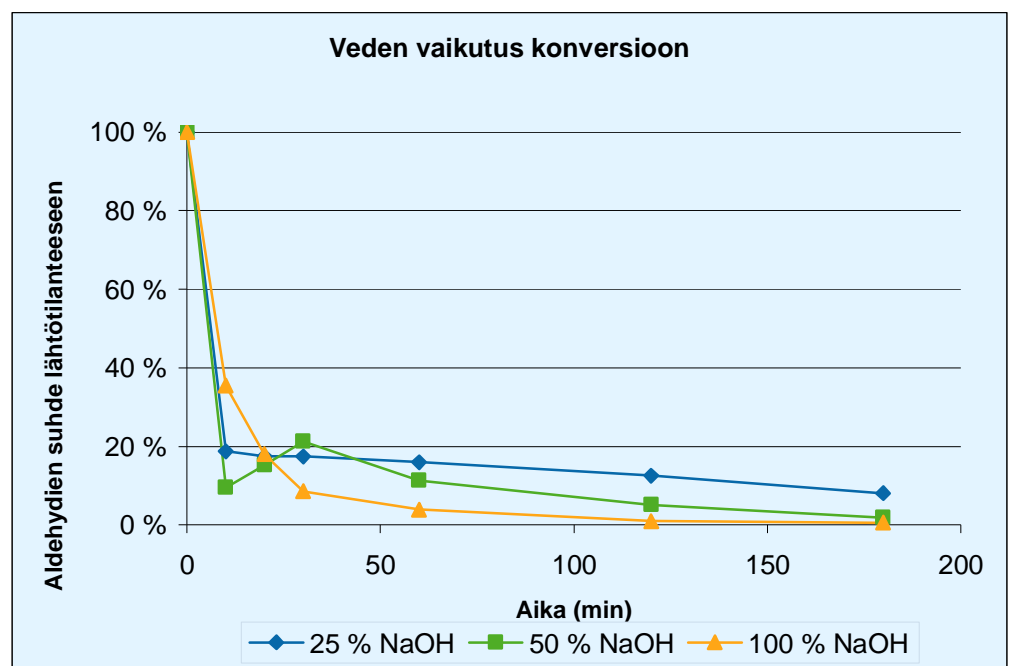


Kuvaaja 19. Dasetonialkoholin muodostuminen kiertoasetonissa 70 °C lämpötilassa.

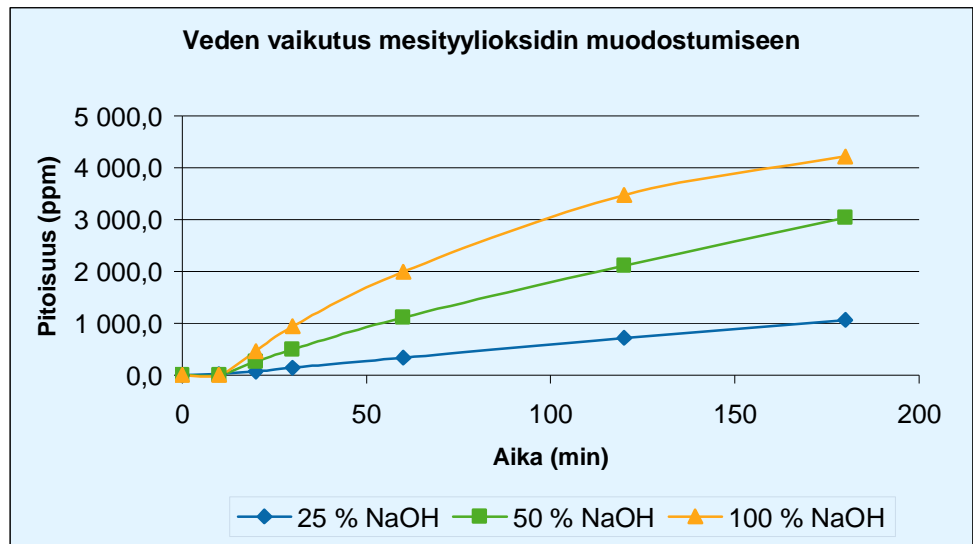
Tulokseksi saatiin, että optimiolosuhteissa diasetonialkoholia muodostuisi 1,5 – 6,1 prosenttia reaktioajan ollessa 60 – 120 minuuttia, jolloin riittävä stabiilisuus ja konversio saavutettaisiin. Asetoninpuhdistuskolonnissa tapahtuvasta diasetonialkoholin reagoimisesta takaisin asetoniksi johtuen tuotehävikki olisi kuitenkin tätä vähäisempää diasetonialkoholin muodossa. Mesityylioksidin muodossa aiheutuvalta tuotehävikiltä taas ei voitaisi välttyä, sillä se vaatii huomattavasti korkeamman lämpötilan palautuakseen. Tämän vuoksi mesityylioksidin muodostumisen minimointi oli tärkeää reaktorin olosuhteita optimoidessa. [3; 6.]

5.4 Veden vaikutus aldehydien konversioon

Veden vaikutusta aldehydien konversioon ja epäpuhtauksien syntymiseen tutkittiin kiinteällä (100 %) ja 50 % natriumhydroksidilla, joita molempia testattiin 1/1 moolisuhteella aldehydeihin nähden. Tuloksia verrattiin samassa moolisuhteessa ja lämpötilassa tehtyyn testiin, jossa käytettiin 25 % natriumhydroksidia. Tuloksista (kuva 20) nähdään, että jo hyvin pieni määrä vettä vaikuttaa konversioon. Kondensaation kannalta edullisinta olisi vedetön ympäristö, mutta sen toteuttaminen ei olisi mahdollista tuotantoprosessissa. Toisaalta vedellä oli myös suuri vaikutus mesityylioksidin muodostumiseen ja kiinteällä lipeällä sitä muodostui selvästi eniten (kuva 21).



Kuva 20. Veden vaikutus konversioon



Kuva 21. Veden vaikutus mesityylioksidin muodostumiseen.

Kiertoasetonin vesipitoisuuden tiedettiin vaihtelevan välillä 0,9 % - 8,3 %. Koska jo katalyytin laimentamisesta johtuvan vesipitoisuuden nousun huomattiin huonontavan konversiota, voisi näin suuri vesipitoisuuden vaihtelu aiheuttaa suuria ongelmia. Tuotantoprosessissa konversio täytyy pystyä pitämään tasaisena ja epäpuhtauksien pitoisuudet vähintäänkin raja-arvojen sisällä vesipitoisuuden vaihteluista huolimatta.

Suoritettiin neljän testin sarja, jossa tutkittiin vesipitoisuuden kasvun vaikutusta konversioon, sekä sen kompensoimista katalyyttimäärää kasvattamalla. Kaikissa neljässä testissä käytettiin samaa kiertoasetoninäytettä sekä katalyyttiä. Kiertoasetoninäytteen vesipitoisuutta kasvatettiin lisäämällä näytteeseen tunnettu määrä tislattua vettä. Näytteen alkuperäinen vesipitoisuus määritettiin titrimetrisesti kolmella rinnakkaisella määrittelyllä. Näytteen lopullinen vesipitoisuus saatiin laskemalla, ja se sisältää katalyytin vesimäärän.

Tulokset osoittivat, että jo alle 1,5 % vesimäärän kasvu vaikuttaa merkittävästi konversioon. Toisaalta tuloksista nähdään, että vesipitoisuuden kasvusta johtuvaa konversion huononemista voidaan kompensoida kasvattamalla katalyyttimäärää. Katalyyttimäärän tulee kuitenkin olla moolisuhteiden $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ välillä aldehydeihin nähden, sillä aikaisemmin oli jo osoitettu, että katalyytin ylimäärin syöttämisestä johtuen näytteen vesipitoisuus voi nousta liian korkeaksi, jolloin konversio kärsii. Tällainen pitoisuus havaittiin katalyytin ja aldehydien suhteen ollessa 1/1 (sivu 21). Testisarjan tulokset ja näytteiden vesipitoisuudet on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Veden vaikutus aldehydien konversioon.

Testi	Vesipitoisuus (%)	25 % NaOH (ml)	Konversio (180 min)
1	6,7	0,63	98.5 %
2	8,0	0,63	24,0 %
3	7,9	1,26	98.9 %
4	8,65	1,26	97.9 %

6 YHTEENVETO

Tulosten perusteella erillisen reaktorin osoitettiin olevan toimiva ratkaisu aldehydien poistamiseksi ja turvamarginaalin kasvattamiseksi. Tuloksista pääteltiin, että reaktorissa puhdistettu asetoni tulisi johtaa suoraan asetonin puhdistuskolonneihin tuotehävikin välttämiseksi. Lisäksi reaktorin käyttöolosuhteet onnistuttiin optimoimaan. Reaktoria tulisi käyttää mahdollisimman lyhyellä reaktioajalla, matalalla lämpötilalla ja pienellä katalyyttimäärällä, jolla saavutetaan riittävä konversio ja stabiilisuus. Kaikilla kolmella parametrilla: reaktioajalla, lämpötilalla ja katalyyttimäärällä voitiin säätää reaktorin toimintaa ja kompensoida reaktoriin johdetun kiertoasetonin koostumuksenvaihteluita, kuten aldehydi- ja vesipitoisuuden vaihteluita. Niin ikään kullakin parametrilla todettiin olevan vaikutusta sekä aldehydien konversioon, stabiilisuuteen ja sivureaktioiden määrään. Ainoastaan vesipitoisuuden kasvun huomattiin huonontavan konversiota ja samalla pienentävän sivutuotteiden syntymä heikentämällä katalyytin tehoa. Tällöin katalyytin (25 % NaOH) ylimäärin syöttäminen vain huonontaa konversiota, mikäli optimialue $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ katalyytin moolisuhde aldehydeihin nähden ylitettäisiin.

Optimiolosuhteet saavutettiin 70 °C lämpötilassa, 60 – 120 minuutin reaktioajalla ja katalyytin $\frac{1}{4}$ moolisuhdeella aldehydeihin nähden. Näissä olosuhteissa saavutettiin riittävä konversio ja stabiilisuus, jotta tuoteasetonin laatu paranisi vähäisestä kondensoitujen aldehydien palautumisesta huolimatta. Suurin osa kondensoiduista aldehydeista poistuisi vesifaasin mukana asetonin puhdistuskolonnista ja edelleen hiilivetypesun kautta pois prosessista. Lisäksi tuotehävikki ja kolonnien kuormitus pysyi vähäisenä.

Tutkimuksen tavoitteet saavutettiin ja samalla tuoteasetonin laatua parannettiin ja asetoninpuhdistuksen turvamarginaalia kasvatettiin. Tulosten perusteella tehtiin reaktorinkäytöstä vastaavalle operaattorille käyttöohje.

VIITELUETTELO

- [1] Borealis Polymers Oy, Fenolilaitokset. *Tuoteasetonin A5 spesifikaatiot*. Porvoo, Fenoli ja aromaattit liiketoimintayksikkö 2001-2002.
- [2] Borealis Polymers Oy, Fenolilaitokset. *Uusi hajotusteknologia fenolilyksiköön 2007*. Porvoo, Fenoli ja aromaattit. 2005.
- [3] Borealis Polymers Oy, Fenolilaitokset. *Hajotuksen prosessikuvaus ja normaalioperointi*. Porvoo, Fenoli ja aromaattit. 2007.
- [4] Illa International LLC. *Basic engineering package, Fan2000tm cleavage process*. Russia, St.Petersburg. 2000.
- [5] Bukharkina Tatiana, Grechishkina Olga ym. *Kinetic model of ethyl benzene oxidation catalyzed by manganese salts*. Organic process research & development, 7/2003.
- [6] *CRC – Handbook of chemistry and physics*, 72th edition, 1991. CRC Press. David R. Lide editor in chief. Kappale 3 sivu 210, kappale 6 sivu 54.
- [7] Lippert Sigrid, Baumann Werner, Thomke Kurt. *Secondary reactions of the base-catalyzed aldol condensation of acetone*. Journal of molecular catalysis, 69, (10.06.1991).
- [8] Levin M.E, Gonzales N.O ym. *Kinetics of acid-catalyzed cleavage of cumene hydroperoxide*. Journal of hazardous materials, 130, (2006).
- [9] Streitwieser Andrew, Heathcock Clayton, Kosower Edward. *Introduction to organic chemistry 4th edition*. Prentice Hall 1992. Sivut 432-436, 579-581
- [10] Thotla Suman, Agarwal Vishal, Mahajani Sanjay. *Aldol condensation of acetone with reactive distillation using water as a selectivity enhancer*. ACS publications. 05.04.2007.
- [11] Perry Robert, Chilton Cecil. *Chemical engineers handbook, fifth edition*. McGraw-Hill book company. 1973. Kappale 4 sivut 20-21.
- [12] Büchi Ag, Büchi glas uster. *Miniclave & tinyclave manual*. 8/2001.