



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132045

(51) Int. Cl.² C 07 C 67/48

(21) Patentsøknad nr. 513/68

(22) Inngitt 09.02.68

(23) Løpedag 09.02.68

(41) Alment tilgjengelig fra 10.08.68

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.06.75

(30) Prioritet begjært 09.02.67, Frankrike, nr. 94293

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for rensing av tunge estere.

(71)(73) Søker/Patenthaver
MELLE-BEZONS,
Saint-Leger-lès-Melle,
Deux-Sèvres,
Frankrike.

(72) Oppfinner
BIARNAIS, Paul,
SITAUD, Gilbert,
Melle, Deux-Sèvres,
Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

(56) Anførte publikasjoner
Norsk patent nr. 110338
Britisk patent nr. 1030214
US patent nr. 2778849, 2805984, 2834801

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for rensing av en høytkokende ester som er fremstilt ved forestring av en alifatisk eller aromatisk mono- eller dikarboksylsyre eller dens anhydrid med et molart overskudd av en alkohol som minst har 4 karbonatomer, nøytralisering og vasking av den urene ester med vann, hvorefter esteren sendes gjennom minst to av tre kolonner som er anordnet i serie, i motstrøm med overopphetet vanndamp og/eller en inert gass som innføres i bunnen av kolonnene, for derved å oppfange forurensningene, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at de anvendte kolonner drives under gradvis avtagende trykk fra den ene til den neste, idet trykket i den anvendte serie av kolonner reguleres slik at kolonne 1 drives ved en temperatur på $110 - 175^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $120 - 140^{\circ}\text{C}$, under et overtrykk på $0,5 - 8 \text{ kg/cm}^2$, fortrinnsvis $1 - 4 \text{ kg/cm}^2$, kolonne 2 drives ved en temperatur på $80 - 180^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $120 - 160^{\circ}\text{C}$, under et absolutt trykk på $30 - 300 \text{ mm Hg}$, fortrinnsvis 50 mm Hg , og kolonne 3 drives ved en temperatur på $100 - 160^{\circ}\text{C}$, under et absolutt trykk på $2 - 20 \text{ mm Hg}$, fortrinnsvis omtrent 5 mm Hg , idet esteren sendes gjennom kolonnene på følgende måte:

- a) først gjennom kolonne 1 og deretter gjennom kolonne 2, eller
- b) først gjennom kolonne 1 og deretter gjennom kolonne 3, eller
- c) først gjennom kolonne 2 og deretter gjennom kolonne 3, eller
- d) først gjennom kolonne 1, deretter gjennom kolonne 2 og tilslutt gjennom kolonne 3.

Slike estere med høyt kokepunkt kan anvendes som mykningsmidler eller som smøremidler. Det dreier seg spesielt om estere som er avledet fra syrer, spesielt toverdige aromatiske eller alifatiske karboksylsyrer, eller deres anhydrider, f.eks. ftalsyre, adipinsyre, sebacinsyre, azelainsyre osv. og primære eller sekundære alkoholer av typer alifatiske monoalkoholer, f.eks. butanol, dekanol eller høyere alkanoler (tridekanol), cykloalifatisk monoalkoholer, f.eks. cykloheksanol, aralifatisk monoalkoholer, f.eks. benzylalkohol og heterocykliske monoalkoholer, f.eks. tetrahydro-furfurylalkohol.

Det er kjent at for å fremstille disse høytkokende estere, foretas det i alminnelighet en forestring av syren eller dens anhydrid ved

hjelp av et molart overskudd av alkohol av størrelsesorden 10 til 20%, for å komme frem til en praktisk talt fullstendig omdannelse av syren eller anhydridet. Etter forestringen, blir rå-estere som er befridd for komplekse biprodukter som skyldes katalysen, nøytralisert og det foretas vasking med vann for å fjerne salter dannet ved nøytraliseringen. For å fjerne det gjenværende overskudd av alkohol, er det vanlig å foreta en av to klassiske hovedbehandlinger, enten vanlig destillering i vakuum, eller destillering med vanddamp såkalt "stripping".

Den vanlige destillering i vakuum foregår som regel under et meget høyt vakuum, av størrelsesorden 0,05 - 1 mm Hg, for å unngå høye temperaturer som ville kunne fremkalle delvis ødeleggelse av esteren og, som resultat, en økning av dens surhetsgrad, av dens farge og dens innhold av flyktige bestanddeler, tilstedeværelse av lukt som følge av spaltingsreaksjoner osv.

Således vil eksempelvis dibutyl-ftalat surgjøres i betraktelig grad over 135 - 140°C og di-(etyl-2-heksyl)-ftalat fra 160 - 170°C, slik at det for disse estere er nødvendig å foreta destilleringen under et vakuum som er lik eller mindre enn 0,5 mm Hg, henholdsvis 0,1 mm Hg. I praksis er det imidlertid mulig å utføre denne destillering ved et vakuum som ikke er drevet så langt, av størrelsesordenen 1 mm Hg, hvis arbeidet utføres kontinuerlig i et apparat hvor den ester som skal renses, fordampet i form av små kuler som samler seg på en fordampningsflate, noe som bare betinger en kort berøringstid med denne flate. Denne arbeidsmåte har dog visse ulemper. Spesielt fører den til svære apparater i flere etasjer, som omfatter omfangsrike deler, f.eks. rotor, pakningsforinger, og gjør det nødvendig å bruke kostbare vakuumpumper som er vanskelig å vedlikeholde. På den annen side medfører kondenseringen av gjenvundne alkoholdamper under høyt vakuum store vanskeligheter.

Fjernelsen av overskudd av alkohol ved destillering med vanddamp bygger på den omstendighet at de alkoholer hvor molekylet bare inneholder opptil 10 karbonatomer, sammen med vann danner en azeotropisk blanding med meget lavt kokepunkt, slik at det er mulig å unngå høye temperaturer for deres fraskilling.

Den mengde damp som er nødvendig for en nær sagt fullstendig fjernelse av overskudd av alkohol fra estere er dog meget stor og desto større jo mindre alkohol det er i den teoretiske azeotropiske blanding av alkohol og vann. I norsk patent nr. 110.338 er det beskrevet en anvendelse av denne fremgangsmåte ved et overtrykk noen atmosfærer, for derved å øke innholdet av alkohol i alkohol-vann-azeotropen og derved gjøre det mulig å fjerne alkoholer fra $C_6 - C_{10}$ og vesentlig nedsette forbruket av damp. Praktisk talt hele den varmemengde som tilføres blir forövrig gjenvunnet for oppvarming av andre apparater i anlegget for fremstilling av ester, f.eks. forestrings-apparatet og/eller gjenvinnings- og rektifiserings-apparater for bæreren av det vann som forefinnes ved forestringen.

Denne fremgangsmåte for destillering i nærvær av vann er stadig utilfredstillende, både når det gjelder alkohol er med høyt antall karbonatomer, f.eks. alkoholer høyere enn C_{10} , eller i de tilfeller hvor den teoretiske azeotropiske blanding av alkohol og vann er mindre rik på alkohol. Ulempen viser seg da ved et for stort varme-forbruk eller endog ved at det nesten blir umulig å avdrive alkoholen. Med denne fremgangsmåte blir dessuten visse forurensninger, f.eks. etere, ikke fjernet fullstendig. I alle tilfeller må til slutt esteren, etter fjerning av alkoholen, skilles fra den vandige fase, og tørkes.

Foreliggende oppfinnelse går ut på en forbedret og økonomisk fremgangsmåte for behandling av høytkokende estere i rå tilstand for å fjerne overskudd av alkohol fra forestringen, samt alle de andre arter av forurensninger som kan være flyktige og vann. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen byr, mellom andre fordeler, på at den er effektiv også for å fjerne en alkohol med høyt antall karbon-atomer f.eks. C_{12} , C_{13} eller høyere. Den angår i praksis bare behandlinger av estere som er avledet fra alkoholer med minst fire karbonatomer fortrinnsvis minst 6 karbonatomer. En annen fordel ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at den kan utöves ved bare en moderat hevet temperatur.

Denne fremgangsmåte går ut på en kombinasjon av behandlinger som følger etter hverandre for avdrivning ved hjelp av overhettete damp og/eller en varm gass-stråle, fortrinnsvis en varm inerte gass, ved stadig lavere trykk.

Disse behandlinger kan tilsvare en av følgende forskjellige skjemaer:

- a og b - En første avdrivning ved atmosfæretrykk eller under trykk, ved hjelp av vanndamp,
 - annen avdrivning under midlere eller ved en modifisert utførelsesform under høyt vakuum ved hjelp av vanndamp og/eller en gass-stråle.
- c - En første avdrivning under middels vakuum ved hjelp av vanndamp og/eller en gass-stråle,
 - annen avdrivning under høyere vakuum likeledes ved hjelp av vanndamp og/eller en gass-stråle.
- d - En første avdrivning ved atmosfæretrykk eller under trykk ved hjelp av vanndamp,
 - annen avdrivning under middels vakuum ved hjelp av vanndamp og/eller gass-stråle,
 - tredje avdrivning under høyere vakuum likeledes ved hjelp av vanndamp og/eller en gass-stråle.

Følgende trekk er karakteristiske for gjennomføringen av de forskjellige mulige stadier ved medføringen:

- 1) Ved atmosfæretrykk på vanlig måte, eller fortrinnsvis under trykk slik som beskrevet i det patent som er nevnt ovenfor. Dette avdrivningstrinn, som er valgfritt alt etter egenskapene av den alkohol som skal fjernes og det resultat som tilstrebes, består i avdrivning av en del, eventuelt nesten den hele mengde av denne alkohol, ved innblåsing av vanndamp ved det trykk som er valgt. De arbeidsforhold som er å foretrekke her er et overtrykk på 0,5 til 8 kg/cm², fortrinnsvis 1 til 4 kg/cm², ved en temperatur på 110 til 175°C, fortrinnsvis 120 til 140°C.

2) Under et middels vakuum avdrives all eller nesten all alkohol og en del, som kan gå til nesten hele mengden av de andre forholdsvis flyktige forurensninger rives med ved innblåsing av vanndamp og/eller en inert gass ved at det valgte vakuum, ved moderat temperatur. De forhold som er å foretrekke for dette behandlingstrinn er et overtrykk på 30 - 300 mm Hg, fortrinnsvis 50 mm Hg og en temperatur på 80 - 180°C, fortrinnsvis mellom 120 og 160°C for estere av alkoholer med 6 til 13 karbonatomer. De temperaturer som anvendes ligger godt under kokepunktet for de estere som behandles og er valgt under lavere enn spaltnings-temperaturen for disse estere. Denne avdrivningsmåte utføres fortrinnsvis ved hjelp av en liten mengde overhetet vanndamp, under et slikt vakuum at der er lett å foreta en fullstendig kondensering av destillatet.

3) Under et høyt vakuum: Vannet og resten av de forholdsvis flyktige forurensninger avdrives, særlig for å fjerne lukten fra esterne, ved innblåsing av vanndamp og/eller inert gass ved moderat temperatur og under et vakuum som er høyere enn ovenfor. De arbeidsforhold som er å foretrekke her er et absolutt trykk på 2 - 20 mm Hg, fortrinnsvis ca. 5 mm Hg, og en temperatur som ligger mellom 100 og 160°C. For å utføre denne del av behandlingen, er det i alminnelighet tilstrekkelig å blåse inn en meget liten mengde vanndamp eller inert gass.

Det er å foretrekke å utføre disse forskjellige behandlinger kontinuerlig, hensiktsmessig i kolonner som er fylt med et pakningsmaterial, noe som betraktelig nedsetter den nødvendige oppholdstid.

Under henvisning til vedføyde tegning skal det nu beskrives et eksempel på hvorledes fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan gjennomføres.

Figuren viser skjematisk et apparat egnet for gjennomføring av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

For å gi en mest mulig fullstendig oversikt over utførelsen av fremgangsmåten, omfatter det apparat som er vist tre kolonner som følger etter hverandre og henholdsvis svarer til avdrivningen ved atmosfæretrykk eller under trykk (kolonne 1), til avdrivning under moderat trykk (kolonne 2), og avdrivning under høyt vakuum (kolonne 3). I overensstemmelse med det som er uttalt overfor, er det mulig å bruke disse tre kolonner samtidig, eller bare to av dem, idet de mulige kombinasjoner er:

Kolonne 1 deretter kolonne 2.

Kolonne 1 deretter kolonne 3.

Kolonne 2 deretter kolonne 3.

Kolonne 1 deretter kolonne 2, deretter kolonne 3.

I den utførelsesform hvor det brukes tre kolonner og som, for å forenkle forklaringen, bare skal beskrives nedenfor, innføres råestere, som inneholder alkohol i overskudd og forurensningene, i kolonne 1 gjennom ledningen 4. Kolonnen 1 mottar nederst, gjennom ledningen 5, vanndamp under trykk som sikrer både avdrivning av alkoholen i toppen, oppvarmingen av denne kolonne 1 og, etter gjennomløp av denne kolonne, oppvarming av andre anordninger i anlegget for fremstilling av esteren. Den største del av varmen som forlater toppen av kolonnen for medrivning under trykk kan således gjenvinnes slik som det er forklart i det patent som det er henvist til tidligere. I denne hensikt blir det fra den damp som forlater toppen av kolonne 1 gjennom en ledning 7, gjennom en ledning 6, tatt ut den del som svarer til den varmemengde som det er nødvendig å gjenvinne for driften av anlegget, mens resten føres gjennom ledningen 7 til en kondensator (ikke vist) som har til oppgave å oppta overskuddet av varme fra kolonnen 1. Denne anordning gjør det mulig å ta hensyn til mulige variasjoner i driften av anlegget når det viser seg at det til denne kolonne tilføres mer varme enn det deretter er nødvendig å gjenvinne.

I sin alminnelighet er det imidlertid å anbefale å velge arbeidstrykket i kolonne 1 slik at alkoholen blir skilt fra esteren under de mest økonomiske forhold. I dette tilfelle blir varmeformet bruket begrenset slik at praktisk talt all den varme som innføres

gjennom ledningen 5 blir gjenvunnet og utnyttet for oppvarming i de andre trinn av ester-fremstillingen.

Selv om fjerningen av alkohol i kolonne 1 ikke er fullstendig, er den ikke desto mindre praktisk talt gratis når det gjelder oppvarming, da den varmemengde som føres inn, og som i praksis kan gjenvinnes fullstendig, er uomgjengelig nødvendig for driften av andre anordninger i anlegget.

Det er forøvrig mulig å dra fordel av utførelsen av en destillering under trykk i kolonne 1 for, ved innføring av vann i toppen gjennom en ledning 8, å foreta en vasking av esteren ved en forholdsvis høy temperatur, som er meget gunstig for fjerning av de siste spor av salter som skyldes nøytraliseringen av de fri sure bestanddeler, noe som gir de estere som er behandlet på denne måte, en høyere generell resitivitet over nedbrytning (spaltning).

Estere som ennå er urene, samt det vann som eventuelt er innført gjennom ledningen 8 og det vann som kommer fra den kondenserte damp, forlater foten av kolonnen 1 gjennom ledningen 9. Dette vann kan skilles fra esteren i dekanteringsinnretningen 10 som det tilføres gjennom en ledning 11, mens estere som kommer ut gjennom ledningen 12, føres inn i kolonne 2 etter å ha passert en foroppvarmer 13, (varmeutveksler) og en stenge-ventil 14.

Kolonnen 2 mottar ved bunnen, gjennom en ledning 15, fortrinnsvis overhetet vanndamp. Det er ønskelig at denne kolonne er effektiv varmeisoleret og eventuelt forsynt med en oppvarmings-kappe 16. Hvis denne kappe ikke foreligger, kan kolonnen inneholde en eller flere innretninger for omgruppering av fluid-strømmen, hvor det er lagt inn rørslynger for oppvarming. Den ester som innføres i den øvre del av kolonnen 2 og som fortrinnsvis ved hjelp av foroppvarmeren 13 er bragt til en temperatur som ligger noen grader over den arbeidstemperatur som er forutsatt øverst i kolonne 2, for å kompensere for varmeforbruket på grunn av fordampningen av den alkohol som skal fjernes, når det ikke finnes fordelingssoner for fluid-strømmene med innretninger for oppvarming.

Den gassformede, overhetelede strøm som føres inn i kolonne 2 gjennom ledningen 15 er fortrinnsvis den vanndamp som er oppnådd ved adiabatisk ekspansjon av mettet damp ved et passende trykk (5 - 12 bar) for at dens temperatur skal være minst lik den arbeidstemperatur som er valgt. Innblåsing av damp ved 15 skjer fortrinnsvis i størrelsesorden $0,5 - 15 \text{ m}^3$ (uttrykt under de temperatur og trykk-forhold som brukes), pr. kg. ren behandlet ester og varierer alt etter arten av esteren, og arten og mengden av alkohol og forurensninger som skal fjernes. I praksis svarer dette til en mengde vanndamp på 20 - 400 g/kg ren behandlet ester.

De damper som kommer ut ved toppen av kolonne 2 gjennom en ledning 17 kommer inn i en kondensator 18 hvor både den alkohol som er revet med og i det tilfelle som er mest alminnelig, vanndamp, når det ved foten av kolonnen blåses inn vanndamp og ikke en gass-stråle.

I dette tilfelle er det lett å opprettholde vakuumet (utsugning gjennom ledningen 19 da det ikke finnes eller bare er lite gass å trekke ut og i praksis er bare den luft som kan være lekket inn gjennom sprekker i apparatet. Hvis alkoholen bare ufullstendig lar seg blande med vann, skilles den fra dette i dekanteringsapparatet 20. Alkoholen, som utgjør det øvre lag, blir trukket ut gjennom en ledning 21, og vannet, det nedre lag, gjennom en ledning 22. Hvis derimot den flytende blanding av vann og alkohol er homogen, blir den, ved utgangen fra kondensatoren 18 ført til et anlegg (ikke vist) som gjør det mulig å gjenvinne alkoholen, f.eks. ved ekstrahering og/eller destillering på vanlig måte.

Hvis kolonnen 2 arbeider under de forhold for trykk og temperatur som er angitt ovenfor kan det ikke påvises noen særlig hydrolyse av esteren, og innholdet av vann i denne ved utgangen ved foten av kolonnen er allerede forholdsvis lavt, av størrelsesorden 0,03 vektprosent eller en dog mindre, slik at en endelig tørking i kolonne 3 ikke alltid er nødvendig når den renhet som kreves i esteren ikke er for høy. For å rense den rensede ester som forlater foten av kolonne 2 gjennom en ledning 24, innføres den i kolonne 3 etter å ha passert en foropvarmingsinnretning 25 (varmeutveksler) og en stengeventil 26, Kolonnen 3 mottar nederst, gjennom en ledning 27, overhetelede vanndamp eller en varm inert gass. Det er ønskelig at

132045

kolonnen 3, i likhet med kolonne 2, er godt varmeisolert og forsynt med en oppvarmings-kappe 28 eller omfatter et eller flere fordelings-områder for fluidstrømmene med oppvarmingsinnretninger.

Den gass-ström som kommer inn gjennom ledningen 27 blir, fortrinnsvis, brøgt opp på minst den arbeidstemperatur som er valgt.

Mengden av denne gass-ström pr. kg. ren behandlet ester er fortrinnsvis $0,5 - 10 \text{ m}^3$, uttrykt ved de temperatur- og trykk-forhold som foreligger. Uttrykt som vanddamp, svarer dette til en meget lite forbruk, av størrelsesorden $2 - 30 \text{ g/kg}$ ren behandlet ester. Etter denne behandling vil vanninnholdet i den ester som kommer ut gjennom ledningen 29 være meget lite, lik eller mindre enn $0,008$ vektprosent. Med en blåsing av inert gass fluidumstråle i stedet for vanddamp, er det også mulig å nedsette vanninnholdet i esteren, inntil høyst $0,002$ vektprosent. Som strålegass i kolonne 3, og/eller eventuelt i kolonne 2, kan det brukes vanlig luft som trekkes inn. Det kan dog være ønskelig å bruke en gass som er fri for oksygen, f.eks. nitrogen eller hydrogen. Dette er spesielt tilfelle når avdrivningen av alkohol eller forurensninger gjør det nødvendig å arbeide ved temperaturer hvor den ester som behandles blir oksydert eller peroksydert i betraktelig grad.

I sin alminnelighet er det ikke nødvendig å anordne en kondensator ved toppen av kolonne 3, idet spor av destillat og fluidum-stråle fjernes direkte i en oppsamlingsanordning under vakuum gjennom avløpsrøret 30.

Som nevnt ovenfor er drift med tre kolonner den utførelsesform som er den mest fullstendige for fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, men det er også mulig å oppnå tilfredsstillende resultater med bare to kolonner av de tre mulige, med de forskjellige kombinasjoner som skal nevnes nedenfor:

I - Kolonne 2 + kolonne 3 (uten kolonne 1).

Kolonne 2 blir da, gjennom ledning 12, direkte tilført den rå-ester

som skal behandles. Den fjerner alkohol i overskudd og en del av de andre forurensninger. Kolonne 3 fjerner resten av de lette forurensninger, befri esterene for lukt og tørker den. Denne teknikk kan brukes temmelig alminnelig, men spesielt i det tilfelle hvor arbeide under trykk eller ved atmosfæretrykk i kolonne 1 bare kan fjerne lite eller meget lite av alkohol i overskudd. Det er eksempelvis tilfelle med tunge alkyl-estere, f.eks. didecyl- eller di-tridecyl-ftalater eller også tetrahydrofurfurylester.

II. - Kolonne 1 + kolonne 3 (uten kolonne 2).

Kolonne 3 blir da direkte gjennom ledningen 24 tilført estere som er halv-renset og som kommer fra dekanteringsinnretningen 10 gjennom ledningen 12. Kolonnen 1 fjerner alkoholen og en del av de andre forurensninger, ikke ved nedsatt trykk men fortrinnsvis ved trykk og kolonne 3 raffinerer og tørker esterene. Denne teknikk kan fortrinnsvis brukes for å behandle estere som er lettere enn de som er nevnt ovenfor og som skal befri for lukt og tørkes. På denne måten kan det eksempelvis behandles di-n-butyl- di-heksyl- eller di-oktyl-ftalater, med rette eller forgrenede kjeder.

III. - Kolonne 1 + kolonne 2 (uten kolonne 3).

Kolonne 1 fjerner en del eller nesten all alkohol og kolonne 2 fjerner resten av alkohol og en del av forurensningene og vannet. Denne teknikk blir fortrinnsvis tilpasset i det tilfelle hvor mindre rene estere enn de som er nevnt ovenfor fremstilles og hvor det ikke er nødvendig å foreta en absolutt fullstendig fjerning av forurensninger eller å foreta en rigorøs tørking. Den kan eksempelvis tilpasses behandlingen av di-aktyl- eller di-decyl-ftalater som ikke behøver særlig gode dielektriske egenskaper.

Det skal nu gis noen eksempler på hvorledes fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan bringes til utførelse.

Eksempel 1.

I et industrielt apparat som bare omfatter kolonnene 1 og 2, blir det behandlet di-decyl-ftalat blandet med 12,2% av sin vekt med

dekanol. Denne forurensede ester blir først underkastet destillering med vanndamp i kolonne 1 som er utstyrt med Raschig-ringer. Det arbeides under et overtrykk på 2 kg/cm^2 og i overensstemmelse med den fremgangsmåte som er beskrevet i det patent som er nevnt ovenfor. Den delvis rensede ester som føres til kolonne 2 gjennom ledning 12 inneholder bare 6% dekanol i forhold til sin vekt.

Kolonne 2, som er utstyrt med Raschig-ringer, og som er godt varmeisolert og holdt under et absolutt trykk på 40 mm Hg i høyde med kondensatoren 18, blir på toppen gjennom ledningen 2, tilført en blanding av 1730 kg/time di-decyl-ftalat, 104 kg/time dekanol og 10 kg/time vann. Denne rå-ester har en surhetsgrad på 0,16 millimol/kg og dens farve er, målt etter filtrering gjennom papir for å fjerne emulgert vann, ca. 30 APHA. Før den føres inn i kolonne 2 blir denne blanding, som kommer ut ved foten av kolonne 1 ved en temperatur på 105°C , i foroppvarmingsinnretningen 13 bragt opp på ca. 160°C .

Kolonne 2 mottar ved foten 340 kg/h overhettete vanndamp ved 177°C . I dekanteringsinnretningen 20, ved temperaturen 25°C , utvinnes det 106 kg/time av det øvre lag som, i vekt, inneholder 97,5% dekanol, ca. 2,3% vann og ca. 0,2% di-decyl-ftalat samt 334 kg/time av det nedre lag (vann) som inneholder spor av dekanol og di-decyl-ftalat.

Ved foten av kolonne 2, gjennom ledningen 24, utvinnes det ved en temperatur mellom 145 og 150°C , 1730 kg/time rensede di-decyl-ftalat som, pr. kg, inneholder mindre enn 1 millimol dekanol, d.v.s. mindre enn 0,016 vektprosent, og mindre enn 0,24 g vann, altså mindre enn 0,024 vektprosent. Surhetsgraden for denne ester er 0,18 millimol/kg og farven ligger under 35 APHA.

Det samlede vanndampforbruk for disse behandlinger er ca. 120 kg/time i foroppvarmingsinnretningen 13, 340 kg/time innført gjennom ledningen 15 i kolonne 2, altså tilsammen 0,266 kg oppvarmingsdamp pr. kg. ftalatprodukt.

Det skal bemerkes at den mengde oppvarmingsdamp som føres inn i kolonne 1 ikke trenger å tas hensyn til, det som forklart ovenfor

132045

og i det patent som er nevnt ovenfor, denne kolonne arbeider under trykk slik at det er mulig å gjenvinne hele den mengde varme som brukes og som tilføres ved foten og tas ut fra toppen, for å oppvarme andre elementer i anlegget som på en eller annen måte krever tilført en varmemengde.

Eksempel 2.

I et laboratorie-apparat som bare omfatter kolonnene 2 og 3, og som begge var utstyrt med Raschig-ringer, ble det behandlet rå di-(etyl-2-heksyl)-ftalat, blandet med 11,25% av sin vekt med etyl-2-heksanol. I kappen 16 strømmer det luft eller et annet varmeutvekslings-fluidum, ved 128 - 130°C. Kolonnen 2 blir holdt under et absolutt trykk på 50 mm Hg i høyde med kondensatoren 18 og gjennom ledningen 12 blir det tilført en blanding som er bragt opp på 130°C i foroppvarmingsinnretningen 13, av 4000 g/time di-(etyl-2-heksyl)-ftalat, 450 g/time etyl-2-heksanol og 40 g/time vann. Denne rå-ester har en surhetsgrad på 0,08 millimol/kg og dens farve, målt etter overfladisk tørking for å unngå uklarhet, var 40 APHA. Kromatografisk analyse viser dessuten tilstedeværelsen av følgende forurensninger, idet mengdene er uttrykt i forhold til vekten av bare esteren: etyl-2-heksyl-butytrat 0,070%, di-(etyl-2-heksyl)-eter 0,052%, etyl-2-heksyl-benzoat 0,085%.

I kolonne 2 blir det ved foten ført inn 320 g/time overhetet vanddamp ved 137°C $\pm$ 2°. I dekanteringsinnretningen 20, ved temperaturen 28°C, blir det gjenvunnet dels 463 g/time av det øvre lag med følgende vekt-sammensetning.

etyl-2-heksanol	96,46%
vann	2,6 %
di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	0,1 %
etyl-2-heksyl-butytrat	0,43%
di-Etyl-2-heksyl)-eter	0,28%
etyl-2-heksyl-benzoat	0,13%

og dels 330 g/time av det vandige lag som inneholder spor av etyl-2-heksanol. I de kjølefellesinnretninger som er anbragt i ledningen

19 og som kjøles til lav temperatur av størrelsesorden -80°C , oppnås det ved kondensering dessuten 18 g/time av en blanding som i det vesentlige består av ca. 17 g vann og 1 g etyl-2-heksanol.

Ved foten av kolonne 2 kommer det gjennom ledningen 24 ut en rensset ester med følgende vektsammensetning:

di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	ca. 99,8%
vann	0,024%
etyl-2-heksanol	0,06%
etyl-2-heksyl-butytrat	0,02%
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,02%
etyk-2-heksyl-benzoat	0,06%

idet denne eter inneholder 0,09 millimol syre pr.kg. og har en farve på 45 APHA.

Den rensede ester blir ført inn i kolonne 3, som er varmeisoleret ved hjelp av kappen 28 hvor det strømmes luft som er oppvarmet til $130^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Denne kolonne blir holdt under et absolutt trykk på 5 mm Hg. målt ved toppen. Esteren, ca. 4000 g/time blir ført inn her etter å være oppvarmet igjen til 130°C i 25 for å kompensere strålevarmetap i ledningen 24.

Kolonnen 3 mottar ved foten 60 g/time overhetet vanndamp ved 130°C . Ved foten gjenvinnes det, gjennom ledningen 29 3993 g/h di-(etyl-2-heksyl)-ftalat som vektsmessig inneholder:

etyl-2-heksanol	0
vann, ca.	0,007%
etyl-2-heksyl-butytrat	0
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,001%
etyl-2-heksyl-benzoat	0,035%

Surhetsgraden var stadig 0,09 millimol/kg og farven 45 APHA. Det samlede forbruk av vanndamp i de to kolonner, inklusive oppvarmingene, tilførsler og varme-kapper, var ca. 0,3 kg/kg

132045

14

behandlet ftalat.

Eksempel 3.

I det apparat som er beskrevet i eksempel 2 ble det behandlet rå di-(etyl-2-heksyl)-sebacat, blandet med 11,25% av sin vekt med etyl-2-heksanol og 1,25% av sin vekt med vann. Kolonne 2 som ble holdt ved et absolutt trykk ved 45 mm Hg i høyde med kondensatoren 8, ble tilført 4,5 kg/h av denne blanding som var bragt opp på 120°C i foroppvarmingsinnretningen 13. Kolonnen 2 mottar ved foten 450 g/time overhetet damp ved 120°C.

Det av-alkoholiserte sebacat som strømmes ut gjennom ledningen 24 har, ved dosering med vann og kromatografisk analyse følgende vektsammensetning, angitt i kromatografisk rekkefølge:

etyl-2-heksanol	0,06%
vann	0,03%
lette forurensninger	0,02%
etyl-2-heksyl-butytrat	0,025%
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,015%
midlere forurensninger	0,09%
di-(etyl-2-heksyl)-azelat	0,06%
di-(etyl-2-heksyl)-sebacat	98,3%
etyl-2-heksyl-undecanoat	0,6%
etyl-2-heksyl-dodecanoat	0,8%

Surhetsgraden for denne blanding var 0,8 millimol pr. liter og farven var 40 APHA.

Dette av-alkoholiserte sebacat ble bragt opp på 125°C og ført inn i kolonne 3 som ble holdt under et absolutt trykk på 5 mm Hg målt ved toppen. I kappen 28 ble det ført rundt luft som var oppvarmet til 125°C ± 2°C. Denne kolonne mottok ved foten 80 l/time målt ved 20°C og ved 760 mm Hg, nitrogen som var oppvarmet til 125°C. Gjennom ledningen 29 ble det tatt ut 3.996 kg/time rensset sebacat som i vekt i kromatografisk rekkefølge inneholdt:

etyl-2-heksanol	0,005%
vann	0,001%
lette forurensninger	0 %
etyl-2-heksyl-butytrat	0 %
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,002%
Midlere forurensninger	0,082%
di-(etyl-2-heksyl)-azelat	0,06 %
di-(etyl-2-heksyl)-sebacat	98,45 %
etyl-2-heksyl-undecanoat	0,6 %
etyl-2-heksyl-dodecanoat	0,8 %

Surhetsgraden for denne blanding var 0,9 millimol pr. l. og farven var stadig 40 APHA.

Eksempel 4.

I det apparat som er beskrevet i eksempel 2 ble det behandlet rått di-tridecyl-ftalat med følgende vekt-sammensetning:

di-tridecyl-ftalat	87,26%
tridekanol	12 %
vann	0,5 %
tridecyl-benzoat	0,1 %
forskjellige forurensninger	0,14%

Surhetsgraden for denne blandingen var 0,06 millimol pr. l.

I kappen 16 strømmet et varmeutvekslingsfluidum ved en temperatur på $151 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Kolonnen 2 som ble holdt ved et absolutt trykk på 50 mm Hg i høyde med kondensatoren 18 ble tilført 2,6 kg/time av ovennevnte blanding som var bragt til 145°C i foroppvarmingsinnretningen 13. Ved foten mottok kolonnen 600 g/time overhetet vanndamp ved $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

I dekanteringsinnretningen 20, ved temperaturen 26°C , ble det dels oppnådd 310,5 g/time av et øvre lag med følgende vekt-sammensetning:

132045

16

tridekanol ca.	98,3%
vann ca.	1,59%
tridecylbenzoat	0,0065%
forskjellige forurensninger	0,0032%
di-tridecyl-ftalat	0,1%

og dels 601,4 g/time av et vandig lag som inneholdt spor av tridekanol.

Delvis av-alkoholisert ftalat som strømmet ut gjennom ledning 24 hadde følgende vekt-sammensetning.

di-tridecyl-ftalat	99,4%
tridekanol	0,300%
vann	0,028%
tridecylbenzoat	0,113%
forskjellige forurensninger	0,159%

Denne delvis rensede ester, ca. 2282 g/time ble oppvarmet til 140°C og deretter ført inn i kolonne 3 hvis kappe 28 var oppvarmet ved gjennomløp av varmeutvekslingsfluidum til 145-⁺2°C. Denne kolonne 3 var, gjennom en ledning 30, forsynt med en kondensator etterfulgt av en separator (ikke vist på tegningen) og ble holdt på et absolutt trykk på 5 mm Hg, målt ved utgangen fra kondensatoren. Den mottok ved foten 65 g/time overhetet vanndamp ved 145°C.

Ved utgangen fra separatoren ble det, ved 26°C, opptatt 5,64 g/time av et kondensat som hadde følgende vekt-sammensetning:

tridekanol	73%
vann	1,6%
tridecylbenzoat	9,4%
forskjellige forurensninger	8 %
di-tridecyl-ftalat	8 %

Praktisk talt all den vanndamp som ble ført inn ved foten av kolonnen ble fjernet ukondensert, gjennom vakuum-kollektoren.

Gjennom ledningen 29 ble det gjenvunnet ca. 2274 g/time rensed ftalat som i vekt inneholdt:

di-tridecyl-ftalat	99,74%
tridekanol	0,023%
vann	0,007%
tridecylbenzoat	0,090%
forskjellige forurensninger	0,14%

Surhetsgraden for dette ftalat var 0,08 millimol pr.liter.

Eksempel 5.

I et apparat som først omfatter kolonnen 1 som arbeidet under trykk, og deretter kolonnene 2 og 3 i eksempel 2, ble behandlet rått di-(etyl-2-heksyl)-ftalat, blandet med 11,25% av sin vekt med etyl-2-heksanol og med 1% av sin vekt vann, idet den kromatografiske analyse dessuten viste at det i denne blanding fækkom følgende forurensninger, idet mengdene uttrykkes i vektsforhold til bare ftalatet: etyl-2-heksyl-butytrat 0,070%, di-(etyl-2-heksyl)-eter 0,052%, etyl-2-heksyl-benzoat 0,085%.

En mengde på 4503 g/time av denne blanding ble ført inn i kolonne 1 som arbeidet i overensstemmelse med den fremgangsmåte som er beskrevet i det patent som er nevnt ovenfor, under et overtrykk på 2kg/cm^2 og en temperatur på 130°C .

Den mengde vanndamp som ble brukt i denne kolonne var nettopp tilstrekkelig til at det, ved gjenvinning av varmen ved toppen av kolonnen, kunne oppvarmes en del av forestring-apparatet og dessuten, hele separerings, og rektifiserings-enheten for vann-avdrivningen. Forbruket av damp var således 1,5 kg/kg rent endelig fremstilt di-(etyl-2-heksyl)-ftalat.

Det delvis av-alkoholiserte ftalat 4060 g/time som kommer ut gjennom ledningen 12 hadde, ved tilsetning av vann og kromatografisk analyse følgende vektsammensetning.

132045

18

di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	98,53%
etyl-2-heksanol	0,39%
vann	0,90%
etyl-2-heksyl-butytrat	0,06%
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,04%
etyl-2-heksyl-benzoat	0,08%

Det ble ført inn i kolonne 2, hvis kappe 16 var oppvarmet til $129 \pm 1^{\circ}\text{C}$, etter å være bragt opp på 125°C . Kolonnen 2 ble holdt under et absolutt trykk på 50 mm Hg og mottok ved foten 160 g/time overhetet vanndamp ved 135°C .

I dekanteringsinnretningen 20, ved temperaturen 28°C , ble det dels gjenvunnet 17,36 g/time av det øvre lag som hadde følgende vekt-sammensetning.

etyl-2-heksanol	76,2%
vann	2,52%
etyl-2-heksyl-butytrat	9,36%
di-(etyl-2-heksyl)-eter	4,72%
etyl-2-heksyl-benzoat	4,9%
di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	2,3%

og dessuten 185,1 g/time av et vandig lag som inneholdt spor av etyl-2-heksanol.

Det rensede ftalat, ca. 4007 g/time som strømmet ut gjennom ledningen 24 hadde følgende vekt-sammensetning:

di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	99,824%
etyl-2-heksanol	0,052%
vann	0,024%
etyl-2-heksyl-butytrat	ca. 0,02%
di-(etyl-2-heksyl)-eter	ca. 0,02%
etyl-2-heksyl-benzoat	ca. 0,06%

Denne øster ble deretter behandlet i kolonne 3, som arbeider nøyaktig slik som i eksempel 2, med samme forbruk av damp.

Gjennom ledningen 29 ble det utvunnet 4001 g/time endelig raffinert ftalat som i vekt inneholdt:

di-(etyl-2-heksyl)-ftalat	99,957%
etyl-2-heksanol	0 %
vann	0,007%
etyl-2-heksyl-butytrat	0 %
di-(etyl-2-heksyl)-eter	0,001%
etyl-2-heksyl-benzoat	0,035%

Forbruket av damp var:

Kolonne 1: forbruk praktisk talt null da den varme som brukes der i tilfelle ville være tilført anlegget for fremstilling av ester, for oppvarming av forestrings-apparatet og enheten for vann-avdrivningen.

Kolonne 2: inklusive oppvarmingen av tilførselen og kappe 16:
0,47 kg/time.

Kolonne 3: inklusive oppvarmingen av tilførselen og kappen 28:
0,22 kg/time.

Følgen er at det tilsammen ble brukt 0,69 kg/time altså ca. 0,172 kg damp pr. kg. endelig oppnådd ftalat.

Ved å sammenligne gjennomføringen av eksempel 2 med dette siste eksempel vil det sees at den omstendighet at kolonne 1 brukes gjør det mulig å oppnå samme fjerning av ovekskudd av alkohol og forurensninger med en nedsettelse av damp-forbruk av størrelse 0,13 kg pr. kg. endelig ftalat.

132045PATENTKRAV

Fremgangsmåte for rensing av en høytkokende ester som er fremstilt ved forestring av en alifatisk eller aromatisk mono- eller dikarboksylsyre eller dens anhydrid med et molart overskudd av en alkohol som minst har 4 karbonatomer, nøytralisering og vasking av den urene ester med vann, hvorefter esteren sendes gjennom minst to av tre kolonner som er anordnet i serie, i motstrøm med overopphetet vanddamp og/eller en inert gass som innføres i bunnen av kolonnene, for derved å oppfange forurensninger, k a r a k t e r i s e r t v e d at de anvendte kolonner drives under gradvis avtagende trykk fra den ene til den neste, idet trykket i den anvendte serie av kolonner reguleres slik at kolonne 1 drives ved en temperatur på $110-175^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $120-140^{\circ}\text{C}$, under et overtrykk på $0,5-8\text{ kg/cm}^2$, fortrinnsvis $1-4\text{ kg/cm}^2$, kolonne 2 drives ved en temperatur på $80-180^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $120-160^{\circ}\text{C}$, under et absolutt trykk på $30-300\text{ mm Hg}$, fortrinnsvis 50 mm Hg , og kolonne 3 drives ved en temperatur på $100-160^{\circ}\text{C}$, under et absolutt trykk på $2-20\text{ mm Hg}$, fortrinnsvis omtrent 5 mm Hg , idet esteren sendes gjennom kolonnene på følgende måte:

- a) først gjennom kolonne 1 og deretter gjennom kolonne 2, eller
- b) først gjennom kolonne 1 og deretter gjennom kolonne 3, eller
- c) først gjennom kolonne 2 og deretter gjennom kolonne 3, eller
- d) først gjennom kolonne 1, deretter gjennom kolonne 2 og tilslutt gjennom kolonne 3.

132045

