

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 923058 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 923058

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 67/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 01.07.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 01.07.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 03.01.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

02.07.1991 US 724811

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Union Carbide Chemical & Plastics, 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Papa, Anthony Josef, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Bryant, David Robert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Esteröintimenetelmä

Esterifieringsförfarande

Esteröintimenetelmä

Esterifieringsförfarande

Oheisen keksinnön kohteena on parannettu menetelmä esterituotteen valmistamiseksi esteröimällä alempaa hiilivetykarboksyylihappoa alkoholilla esteröintikatalyytin läsnäollessa, parannuksen ollessa se, että katalyyttinä käytetään pitkäketjuisella alkyylillä substituoitunutta bentseenisulfonihappoa.

Alalla tunnetaan hyvin menetelmät esterituotteen valmistamiseksi esteröimällä alempaa hiilivetykarboksyylihappoa alkoholilla esteröintikatalyytin läsnäollessa. Edullisessa tavanomaisessa menetelmässä tällaisten esterituotteiden valmistamiseksi karboksyylihappo ja alkoholi esteröidään reaktorissa, jossa on olennaisesti vedetöntä ja esteröintikatalyyttiä sisältävää reaktioväliainetta; reaktioastiaan liitetystä tislaukskolonnista saadaan höyrystyneen esterituotteen ja veden välistä atseotrooppia, minkä jälkeen esterituote otetaan talteen erottamalla esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit erillisessä astiassa. Esimerkiksi brittiläisissä patenttijulkaisuissa GB 1 173 089 ja 1 262 645 on julkaistu tällainen menetelmä, joissa esteröintikatalyyttinä käytetään rikkihappoa tai paratolueenisulfonihappoa. Lisäksi toivottaessa dialkyylisulfaattia kuten dimetyylisulfaattia tai dietyylisulfaattia voidaan käyttää katalyytin esiasteena hydrolysoituneen, monoalkyyylisulfaatin ja rikkihapon välisen katalyyttisen tasapainoseoksen muodostamiseksi in situ. Edelleen, eurooppalaisessa patenttijulkaisussa EP 009886 kuvataan myös vahvan mineralihapon kuten rikkihapon tai p-tolueenisulfonihapon käyttö katalyyttinä tällaisessa menetelmässä, kun taas eurooppalaisessa patenttijulkaisussa EP 158 499 suositellaan, että katalyyttinä tulisi käyttää alkyylisulfonihappoa, jolla on kaava RSO_3 , missä R on substituoitunut tai substituoitumaton alifaattinen C_1 - C_{12} -hiilivetyryhmä, edellyttäen vielä lisäksi, että tämän alkyylisulfonihapon desulfonointilämpötila on yli $186^\circ C$, edullisen katalyytin ollessa metaanisulfonihappo (CH_3SO_3H).

Kuitenkin on todettu, että happaman sulfaatin (SO_4^{2-}) läsnäolo esterituotteessa voi olla hyvin haitallista tällaisten esterituotteiden varastoitavuudelle. Yllättäen on esimerkiksi todettu, että happaman sulfaatin läsnäolo jopa suhteellisen kohtuullisena määränä esterituotteessa johtaa esterituotteen pysymättömyyteen siinä suhteessa, että siinä esiintyy tavalla, jota ei voida hyväksyä, karboksyylihapon muodostumista esterituotteen hajotessa varastoinnin aikana. Esimerkiksi butyyliasetaattituotteessa, joka sisälsi noin 0,70 ppm hapanta sulfaattia SO_4^{2-} ja jonka karboksyylihappamuus oli alunperin noin 0,010 % etikkahappoa 24 °C:n lämpötilassa, tämän happamuuden todettiin nousseen arvoon 0,05 % 15 vuorokautta kestäneen varastoinnin jälkeen, arvoon 0,125 % 43 vuorokauden jälkeen ja arvoon 0,175 % 69 vuorokauden jälkeen. Näin suuret varastoinnin aikana muodostuvat etikkahappomäärät johtavat siihen, ettei asiakas voi hyväksyä tällaista varastoitua esterituotetta.

Esterituotteessa esiintyvän happaman sulfaatin uskotaan katalysoivan esterituotteen hydrolysoitumista takaisin lähtöaineina käytetyiksi karboksyylihapoksi ja alkoholiksi, mikä rajoittaa tai lyhentää esterituotteen säilyvyyttä tai varastoitavuutta. Samoin uskotaan, että tällaisen happaman sulfaatin lähde esterituotteessa syntyy siten, että esteröintiprosessissa käytetyn happokatalyytin vastaavat, in situ-muodostuneet sulfonaattiesterit lämpöhajoavat rikkioksideiksi (esim. SO_2/SO_3), jotka esiintyvät esterituotteessa happamana sulfaattina (eli SO_4^{2-}). Sulfonaattiesterit syntyvät siten, että itse happokatalyytit esteröityvät reaktioväliaineessa läsnäolevan alkoholin kanssa. Täten erittäin toivottavaa on se, että esterituotteen valmistaja kykenisi tuottamaan mahdollisimman vähän tällaista hapanta sulfaattia sisältäviä esterituotteita.

Nyt on todettu, että tällaisen happaman sulfaatin läsnäolo edellä kuvatulla esteröintimenetelmällä valmistetuissa esterituotteissa voidaan minimoida helposti käyttämällä esteröintikatalyyttinä pitkäketjuisella alkyylillä substituoitunutta bentseenisulfonihappoa.

Niinpä oheisen keksinnön tavoitteena on saada aikaan parannettu esteröintimenetelmä esterituotteiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä esterituotteessa läsnäoleva happaman sulfaatin määrä saadaan mahdollisimman pieneksi käyttämällä esteröintikatalyyttinä pitkäketjuisella alkyylillä substituoitunutta bentseenisulfonihappoa, jolloin saatujen esterituotteiden varastoitavuus on erinomainen. Keksinnön muut tavoitteet ja edut ilmenevät selvästi seuraavasta kirjallisesta kuvauksesta ja liitteinä olevista patenttivaatimuksista.

Näin ollen keksinnön yleiseksi piirteeksi voidaan kuvata parannettu menetelmä sellaisen esterituotteen valmistamiseksi, jolla esterituotteella on kaava:



missä R on 1-4 hiiliatomia käsittävä hiilivetyradikaali ja missä R' on 2-5 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali, tämän menetelmän koostuessa olennaisesti vaiheista, joissa (1) seuraavan kaavan mukaista karboksyylihappoa

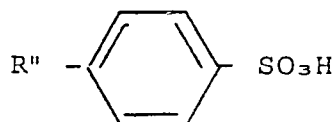


sekä seuraavan kaavan mukaista alkanolia



missä R ja R' ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia, syötetään jatkuvasti ja olennaisesti ekvimolaarisina määrinä reaktioastiaan, jossa oleva, olennaisesti vedetön reaktioväliaine sisältää tätä karboksyylihappoa, alkanolia, esterituotetta, esteröintikatalyyttiä sekä korkeintaan noin 5 paino-% vettä; (2) esterituotetta ja vettä poistetaan tästä reaktioastiasta tislaamalla tislauskolonniin; (3) tähän tislauskolonniin lisätään vettä edesauttamaan esterituotteen ja veden välisen atseotroopin muodostumista; ja (4) tämän esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit erotetaan erillisessä astiassa mainitun esterituotteen saamiseksi; parannuksen

ollessa se, että esterituotteessa läsnäoleva happaman sulfaatin määrä saadaan mahdollisimman pieneksi käyttämällä esteröinnin katalyyttinä alkyylibentseenisulfonihappoa, jolla on kaava



missä R'' on 8-20 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali.

Piirustus esittää kaavamaisesti keksinnön mukaisen esteröintiprosessin erään suoritustavan virtauskaaviota, jossa suoritustavassa esterituotetta ja vettä kuljetetaan reaktorista tislaukskolonniin, josta saadaan esterituotteen ja veden välinen atseotrooppi, tämän esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit erotetaan dekantterissa esteriraakatuotteen saamiseksi, jota esteriraakatuotetta voidaan toivottaessa puhdistaa edelleen.

Näin ollen oheisen keksinnön kohteena on minkä tahansa tunnetun esteröintiprosessin toteuttaminen esterituotteen tuottamiseksi siten, että 2-5 hiiliatomia sisältävä alkoholi saatetaan reagoimaan hiilivetykarboksyylihapon, jonka hiilivetyradikaalissa on 1-4 hiiliatomia, kanssa olennaisesti vedettömässä reaktioväliaineessa esteröintikatalyytin läsnäollessa, mainittu esterituote otetaan talteen erottamalla esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit, parannuksen ollessa se, että katalyytteinä käytetään ohessa kuvattuja, pitkäketjuisella alkyylillä substituoituneita bentseenisulfonihappoja esterituotteessa epätoivotun happaman sulfaatin muodostumisen minimoimiseksi.

Niinpä oheisen keksinnön puitteissa yleiset reaktio-olosuhteet ja käsittelytekniikat eivät ole kovinkaan kriittisiä ja ne voivat vastata toivottaessa, ja mikäli asianmukaista, mitä tahansa tunnettuja olosuhteita, joita on käytetty tähänkin saakka tällaisissa perinteisissä esteröintiprosesseissa. Nämä reaktio-olosuhteet ja käsittelytekniikat voivat todellakin vaihdella laajalla alueella ja ne voidaan sovittaa vastaamaan

yksilöllisiä tarpeita siten, että saadaan toivottua erityistä esterituotetta.

Keksinnön mukaiset esterituotteet ovat esimerkiksi yhdisteitä, joilla on kaava:



missä R tarkoittaa 1-4 hiiliatomia käsittävää suoraketjuista hiilivetyradikaalia ja R' tarkoittaa 2-5 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia. Esimerkkeinä näistä tuote-estereistä voidaan mainita etyyliasetaatti, n-propyyliasetaatti, isopropyyliasetaatti, n-butyliasetaatti, isobutyliasetaatti, amyliasetaatit kuten n-pentyyliasetaatti, 2-metyyli-1-butyliasetaatti ja 3-metyyli-1-butyliasetaatti, etyylipropionaatti, n-propyylipropionaatti, isopropyylipropionaatti, n-butylipropionaatti, isobutylipropionaatti, amylipropionaatit kuten n-pentyylipropionaatti, 2-metyyli-1-butylipropionaatti ja 3-metyyli-1-butylipropionaatti, etyyliakrylaatti, n-propyyliakrylaatti, isopropyyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti, isobutyliakrylaatti, amyliakrylaatit, n-propyylietakrylaatti, n-butylietakrylaatti, n-butylibutyraatti ja muut vastaavat. Oheisen keksinnön puitteissa edullisimmat esterituotteet ovat propyyli- ja butyyliasetaatit sekä propionaatit, edullisempien estereiden ollessa asetaatteja, erityisesti n-butyliasetaatti.

Niinpä oheisessa keksinnössä käyttökelpoiset, lähtöaineina toimivat karboksyylihapot ovat yhdisteitä, joilla on kaava:



missä R tarkoittaa 1-4 hiiliatomia käsittävää hiilivetyradikaalia. Esimerkkeinä karboksyylihapoista voidaan mainita etikkahappo, propionihappo, butaanihappo, isobutaanihappo, akryylihappo ja metakryylihappo. Edullisia lähtöaineena käyttökelpoisia karboksyylihappoja ovat etikka- ja propionihappo, erityisesti etikkahappo. Kaikkein edullisimmin lähtöaineena käy-

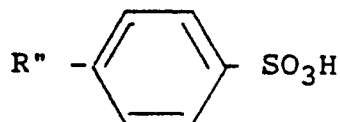
tetyt karboksyylihapot ovat vain yhtä puhdistettua karboksyylihappoa, vaikka myös tällaisten happojen seoksia voidaan käyttää toivottaessa.

Oheisessa keksinnössä lähtöaineina käyttökelpoiset alkoholit ovat yhdisteitä, joilla on kaava:



missä R' tarkoittaa 2-5 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia. Esimerkkeinä tällaisista alkoholeista voidaan mainita etanoli, n-propanoli, isopropanoli, n-butanoli, isobutanoli, sek.-butanoli, tert.-butanoli, amyylialkoholit kuten 1-pentanol, 2-metyyli-1-butanoli, 3-metyyli-1-butanoli sekä niiden seokset ja muut vastaavat. Edullisia alkoholeja ovat n-propanoli, isopropanoli, n-butanoli ja isobutanoli, erityisesti n-butanoli. Luonnollisestikin on selvää, että on edullisempaa käyttää lähtöaineena vain yhtä puhdistettua alkoholia, mutta toivottaessa voidaan myös käyttää alkoholien seoksia, edullisesti sellaisia alkoholeja, joissa on yhtä monta hiiliatomia. Esimerkiksi amyylialkoholia on yleisesti kaupallisesti saatavana C₅-alkoholien seoksena.

Kuten edellä on mainittu, oheisessa keksinnössä käyttökelpoiset esteröintikatalyytit ovat pitkäketjuisen alkyylin käsittäviä bentseenisulfonihappoja, joilla on kaava:



missä R'' tarkoittaa 8-20 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia. Tällaiset hapot sekä menetelmät niiden valmistamiseksi ovat hyvin tunnettuja. On selvää, että tämä ohessa käytetty kaava kattaa sekä mainitun kaavan mukaisten erillisten happamien yhdisteiden seokset että itse yksittäiset happamat yhdisteet. Esimerkiksi, sen lisäksi, että keksinnön puitteissa käytetään tällaisia yksittäisiä happoja sellaisenaan, saattaa olla tarkoituksenmukaisempaa tai toivottavampaa käyttää täl-

laisten happojen kaupallista tai teknistä laatua olevia seoksia (eli selllaisten erillisten happojen seosta, joissa hapoissa symbolin R" mukaisen alkyyliradikaalin esitetään yleisesti käsittävän keskimäärin alueella 8-20 oleva lukumäärä hiiliatomeja, eli joita käytetään tavallisesti detergenttejä valmistettaessa). Niinpä esimerkkeinä alkyylillä substituoituneista bentseenisulfonihapoista voidaan mainita n-oktyylibentseenisulfonihappo, n-nonyylibentseenisulfonihappo, n-dekyylibentseenisulfonihappo, n-undekyylibentseenisulfonihappo, n-dodekyylibentseenisulfonihappo, n-tridekyylibentseenisulfonihappo, n-tetradekyylibentseenisulfonihappo, n-pentadekyylibentseenisulfonihappo, n-heksadekyylibentseenisulfonihappo, n-heptadekyylibentseenisulfonihappo, n-oktadekyylibentseenisulfonihappo, n-nonylidekyylibentseenisulfonihappo, n-eikosyylibentseenisulfonihappo sekä niiden seokset. Esimerkkeinä edellä olevan kaavan mukaisten alkyylibentseenisulfonihappojen kaupallista laatua olevista, yleisesti saatavista seoksista voidaan mainita Bio-Soft[®] S-100, jonka ekvivalenttipaino on noin 318 ja jossa R" esittää alkyyliketjua, jonka keskimääräinen pituus on noin 11,5 hiiliatomia (Stepan Co), AAS-98S, joka on suoraketjuinen alkyylibentseenisulfonihappo, jonka alkyyliketjun pituus on keskimäärin C₁₁-C₁₂ (Continental Chemical Co.), Vista SA697 ja Vista SA597, jotka ovat vastaavasti suoraketjuinen C₁₃-alkyylibentseenisulfonihappo (keskimääräinen molekyylipaino 342) sekä suoraketjuinen C₁₁-alkyylibentseenisulfonihappo (keskimääräinen molekyylipaino 318) (kumpikin tuote yhtiöstä Vista Chemical Co.), Stepantan[®] H-100, joka on haaraketjuinen dodekyylibentseenisulfonihappo (Stepan Co.), suoraketjuinen alkyylibentseenisulfonihappo, jossa alkyyliradikaalin (R") koostumus on noin 1 % C₁₀, 40 % C₁₁, 28 % C₁₂ ja 31 % C₁₃+ (Alfa Products Co.) ja muut vastaavat. Edullisempia edellä esitetyn kaavan mukaisia alkyylibentseenisulfonihappokatalyytteja ovat yhdisteet, joissa R" tarkoittaa 10-14 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia, edullisimman katalyytin ollessa edellä kuvattu kaupallinen Bio-Soft[®] S-100.

Keksinnön mukainen esteröintiprosessi on hyvin tunnettu, lievästi eksoterminen tasapainoreaktio. Perusprosessi voidaan

toteuttaa tavanomaisessa esteripanostislausastiareaktorissa, ja siinä esterituotetta ja vettä poistetaan tasapainoesteröintireaktiosta esterin, alkoholin ja veden välisinä, kaksi ja kolme komponenttia käsittävinä heterogeenisinä atseotrooppeina tavanomaisen esteripanoshaihdutustislauskolonnin avulla, minkä jälkeen faasien annetaan erottua dekantterissa. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa, tavanomaista esterityypin reaktoria ja tislauskolonnia. Ottaen kuitenkin huomioon mahdolliset, hapon aiheuttamat korroosio-ongelmat, joihin törmätään ajan mittaan, keksinnön puitteissa tällaisten yksiköiden valmistukseen käytetään edullisesti korroosiota kestäviä materiaaleja, esimerkiksi ruostumatonta terästä 316. Edelleen edullista on se, että esteripanoshaihdutustislauskolonni koostuu vähintään 30 Oldershaw-pohjasta tai -tasosta, jossa kolonnissa näiden pohjien tai tasojen suurinta lukumäärää rajoittavat vain käytännön seikat.

Edullinen käynnistystoimenpide alkaa siitä, että alkupanoksen sisältävään reaktoriin lisätään tavanomaisena syöttösuhteena olennaisesti ekvimolaarinen määrä alkoholia ja happoa. Tällaisen alkupanoksen koostumus voi olla esimerkiksi 35-50 paino-% etikkahappoa, 10-50 paino-% butanolia, 0-50 paino-% butyyliasetaatia ja 0-5 paino-% vettä. Sen jälkeen, kun alkupanos on lisätty reaktoriin, siihen tulisi lisätä esteröintikatalyytti. Sitten reaktorin sisältöä kuumennetaan hitaasti ja esteripanoshaihdutustislauskolonni asetetaan täydelliseen palautusjäähdytykseen. Tällä tekniikalla tasapaino tulisi saavuttaa hyvin lyhyessä ajassa (esim. alle tunnissa).

Toinen käynnistystoimenpide käsittää käynnistämisen lähellä tasapaino-olosuhteita, mikä parantaa tämän vaiheen tasaisuutta. Esimerkiksi butyyliasetaatin tapauksessa tähän voidaan päästä lähtöseoksella, jonka koostumus on keskimäärin 35 paino-% etikkahappoa, 10 paino-% n-butanolia, 50 paino-% butyyliasetaatia ja 5 paino-% vettä, minkä jälkeen lisätään esteröintikatalyytti. Kun tällainen muuttumatonta tilaa vastaava koostumus on laitettu reaktoriin, niin esteripanoshaihdutustislauskolonni saadaan nopeasti, noin puolessa tunnissa vakio-olo-

suhteisiin. Tislauskolonniin toivotut lisäykset voidaan suorittaa viipymättä. Tällainen käynnistystoimenpide voi säästää aikaa tuotantolaitoksessa riippuen erityisistä olosuhteista kuten laitteiston tyypistä sekä esteriraakatuotteen saatavuudesta.

Kuten edellä on mainittu, sen jälkeen, kun estereiden tislauskolonni on asetettu täydelliseen palautusjäähdytykseen, sen annetaan asettua vakio-olosuhteisiin. Tasapainon asettumisen aikana reaktorin lämpötila laskee jonkin verran esterituotteen ja veden muodostumisen seurauksena. Reaktorin ja tislauskolonnin lämpötilan asettuminen on hyvä osoitus siitä, että tasapaino on saavutettu.

Tasapainon saavuttamisen jälkeen reaktoriin syötetään jatkuvasti alkoholia ja happoa, edullisesti olennaisesti ekvimolaarisessa suhteessa. Ohessa käytetyllä käsitteellä "olennaisesti ekvimolaarinen suhde" tarkoitetaan alkoholin ja hapon välisiä moolisuhteita, jotka ovat noin alueella 1-1,5:1. Tämä käsite kattaa luonnollisestikin näiden reagenssien ekvimolaariset suhteet ja keksinnön puitteissa voidaan myös toivottaessa käyttää tätä suurempia tai pienempiä alkoholi:happo-suhteita. Yleensä on edullista käyttää pientä alkoholiylimäärää happoon verrattuna (esim. siten, että n-butanolin ja etikkahapon moolisuhde on noin 1,05:1).

Tässä keksinnössä käytetty esteröintikatalyytin määrä voi olla mikä tahansa sellainen katalyyttinen määrä, joka nopeuttaa prosessissa tapahtuvaa reaktiota. Katalyytin tulisi kuitenkin edullisesti johtaa nopeaan reaktioon. Niinpä keksinnön mukaisena esteröintikatalyyttina käytetyn, alkyylillä substituotuneen bentseenisulfonihapon pitoisuus esteripanoshaihdutusreaktorissa läsnäolevassa reaktioväliaineessa voi olla noin alueella 0,1-5,0 paino-% happoa, laskettuna painoprosentteina rikkihappoa H_2SO_4 . Tämä pitoisuus pidetään edullisesti noin alueella 0,1-2,0 paino-%, edullisesti noin 0,2-0,8 paino-%, laskettuna painoprosentteina rikkihappoa H_2SO_4 . Katalyyttipitoisuuden tulisi edullisesti pysyä vakiona, ja sitä pitäisi

seurata päivittäin titraamalla. Mikäli happamuustaso putoaa hyväksyttävän tason alapuolelle, reaktoriin voidaan lisätä täydentävää katalyyttiä toivotun reaktionopeuden saavuttamiseksi.

Keksinnön mukainen esteröintiprosessi voidaan toteuttaa missä tahansa sopivissa tunnetuissa reaktiolämpötiloissa ja -paineissa. Ohessa kuvattu prosessi voidaan toteuttaa esimerkiksi paineissa, jotka vaihtelevat ilmakehän paineesta noin 75 psia (noin 5,2 bar) oleviin tai toivottaessa sitäkin suurempiin absoluuttisiin paineisiin; edullinen paine vaihtelee ilmakehän paineesta noin 45 psia:n (noin 3,1 bar) absoluuttiseen paineeseen. Esimerkiksi butyyliasetaattia tuotettaessa on yleensä edullista pitää reaktorissa ja tislaukskolonnissa vallitseva absoluuttinen paine ilmakehän painetta hieman suurempana, esim. alueella 16-20 psia (noin 1,1-1,3 bar). Samoin tämä esteröintireaktio voidaan toteuttaa yleisesti noin alueella 80-180 °C olevassa lämpötilassa, edullisesti noin 85-140 °C olevassa lämpötilassa. On selvää, että jokaisessa erillisessä tapauksessa edullisimmat reaktio-olosuhteet riippuvat suuresti kulloinkin valmistettavasta esterituotteesta ja prosessin toivotusta hyötysuhteesta, ja alan asiantuntija kykenee määrittämään helposti nämä olosuhteet ohessa kuvattuja, keksinnön edullisempia piirteitä noudattaen ja/tai yksinkertaisilla rutiinikokeilla. Esimerkiksi Bio Soft[®] S-100-katalyyttiä käytettäessä ollaan todettu, että butyyliasetaattia voidaan saada vaivattomasti noin 120 °C:n reaktorilämpötilassa ja ilmakehän paineessa, kun taas ilmakehän painetta hieman suuremmassa paineessa (esim. noin 16-20 psia; noin 1,1-1,4 baarin absoluuttinen paine) voidaan käyttää tehokkaasti noin 135 °C:n reaktorilämpötilaa. Luonnollisestikin on toivottavaa, ettei reaktiolämpötilaa pakoteta liian suureksi, jotta tisleen karboksyylihappohappamuus pysyisi pienenä ja esteriraakatuotteen puhtaus hyvänä. Kaikkein edullisimmin keksinnön mukainen esteröintiprosessi toteutetaan muuttumatonta tilaa vastaavissa toimintaolosuhteissa siten, että alkoholia saadaan kulumaan mahdollisimman paljon, jotta saataisiin estetyksi alkoholin pääsy tislaukskolonniin ja edelleen sen tislautuminen alhais-

sa lämpötilassa kiehuvana vesipitoisena atseotrooppina ja/tai sen eetteröityminen dialkyylietterisivutuotteeksi. Näin ollen on edullista seurata karboksyylihappohappamuutta reaktioväliaineessa, esimerkiksi titraamalla, ja säilyttää tämä happamustaso muuttumattomana.

Keksinnön kohteena olevan esteröintiprosessin reaktorissa käytetään olennaisesti vedetöntä reaktioväliainetta, eli sellaista väliainetta, joka sisältää vettä korkeintaan noin 5 paino-%, edullisesti sellaista reaktioväliainetta, joka sisältää vettä vähemmän kuin noin 3 paino-%. Reaktorissa läsnäolevan vesimäärän rajoittaminen tällaisiin pieniin pitoisuuksiin tekee mahdolliseksi suuret reaktionopeudet ja tällä tavalla reaktorissa päästään esterituotteen mahdollisimman suureen pitoisuuteen. Vaikka esteröintiprosessissa syntyykin sivutuotteena vettä, niin tällaiset pienet vesipitoisuudet ovat kuitenkin mahdollisia, koska sekä muodostunut esterituote että muodostunut vesi voidaan tislata helposti pois reaktorista ja kuljettaa tislauskolonniin, jossa syntyvissä veden atseotroopeissa veden prosentuaalinen osuus on suuri (esim. noin 25-30 %).

Yleensä on myös edullista lisätä jonkin verran vettä tislauskolonniin esterituotteen ja veden välisen atseotroopin muodostumisen edesauttamiseksi, koska reaktorista normaalisti tislautunut vesimäärä ei riitä yleensä takaamaan veden ja esterituotteen välisen tyydyttävän atseotroopin muodostumista. Toisaalta, mikäli esterituotteen ja veden välisen atseotroopin vesipitoisuus on liian suuri, niin tällainen lisääminen ei ole toivottavaa. Toivottavaa ei ole myöskään se, että tislauskolonnissa käytetään liian pientä tai liian suurta lämpötilaa esterituotetta sisältävän atseotroopin poistamiseksi tisleenä. Esimerkiksi, jos tislauskolonnin lämpötila on liikaa esterituotteen ja veden välisen atseotroopin kiehumispisteen yläpuolella, niin tisleen mukana voi poistua liikaa karboksyylihappoa, ja mikäli tämä lämpötila on liian pieni (esimerkiksi silloin, kun tislauskolonniin on lisätty liikaa vettä), niin tällöin esteriraakatuote voi kontaminoitua liian suurella

määrällä mukanakulkeutunutta alkoholia. Näin ollen tislaukskolonnin lämpötilaa seurataan edullisesti mistä tahansa sopivasta tislaukskolonnin pisteestä (esim. pisteestä, joka on hieman ylempänä kuin se piste, josta vettä lisätään tislaukskolonniin) lämpötilan säätämiseksi aivan esterituotteen ja veden välisen atseotroopin kiehumispisteeseen tai lähelle tätä kiehumispistettä. Kolonniin lisätään edullisesti sellainen määrä vettä, jolla päästään parhaimpiin tuloksiin sekä esterituotteen saatavan määrän että esteriraakatuotteen puhtauden suhteen.

Edelleen, vaikka vettä lisätäänkin edullisesti tislaukskolonnin pohjan läheisyydessä sijaitsevalle pohjalle edesauttamaan esterituotteen poistamista reaktorista atseotrooppina, niin edullista on myös lisätä tislaukskolonnin huipussa tai huipun läheisyydessä sijaitsevalle pohjalle jonkin verran vettä sekä jokin osa siitä esteriraakatuotteesta, joka on saatu dekantterista esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasien erottamisen jälkeen, millä lisäyksellä saadaan aikaan palautusvirtausta ja minimoidaan raakatuotteen mukana tislautuvan karboksyylihapon määrä. Edelleen, vaikka keksinnön puitteissa onkin edullista, että tislaukskolonniin lisättävä vesi saadaan dekantterista esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasien erottamisen jälkeen, niin näin ei tarvitse kuitenkaan olla. Tislaukskolonniin lisättävä vesi voi toivottaessa olla puhdasta vettä, joka on saatu siitä samasta puhtaan veden lähteestä kuin dekantteriinkin edullisesti lisätty vesi, jolla edesautetaan esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasien erottumista. Veden puhtaudella voi joka tapauksessa olla huomattavaa vaikutusta tuotteen laatuun ja tuottavuuteen. Niinpä on edullista, että puhdas vesi on ionittomaksi tehtyä vettä tai jonkin muun tyyppistä erittäin puhdasta vettä. Edelleen ilmeisestikin yleensä on edullista käyttää veden riittävän suuria virtausnopeuksia tislaukskolonnin mainituissa ylä- ja alapisteissä erittäin tehokkaan, muuttumattomassa tilassa toimivan esteröintijärjestelmän aikaansaamiseksi. Esimerkiksi butyyliasetaatin tapauksessa riittävä saattaa olla veden virtausnopeus, joka on vastaavasti noin 0,5 ja 0,3 kg vettä yhtä syötettyä butanolikiloa kohden.

Kuten edellä mainittiin, esteriraakatuotteen, joka on saatu erottamalla esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit toisistaan, jonkin osan lisääminen tislaukskolonnin huippuosaan on edullista palautusvirtauksen aikaansaamiseksi, joka palautusvirtaus estää karboksyylihapon tislautumisen ja näin ollen esterituotteen kontaminoitumisen sillä. Yleensä on edullista, että tästä esteriraakatuotteesta palautetaan (yhdessä veden kanssa) vähintään sellainen määrä, joka riittää ylläpitämään tislaukskolonnin huipussa palautussuhteen noin arvossa 1:1. Luonnollisestikin esterituotetta voidaan kierrättää suurempinakin määrinä suurempiin palautussuhteisiin pääsemiseksi (esim. jopa 3:1 tai enemmän), mikäli niin toivotaan.

Ne edut, jotka liittyvät alkyylibentseenisulfonihappojen käyttöön katalyytteina keksinnön mukaisessa esteröintiprosessissa, ovat mitä moninaisimpia, eikä merkitykseltään vähäisin ole se, että prosessilla saadaan esterituotteita, jotka vastustavat hyvin karboksyylihapojen muodostumista varastoinnin aikana, kuten edellä on kuvattu. Kuten on jo mainittu, tämän stabiilisuuden katsotaan johtuvan siitä, että keksinnön mukaiset, katalyytteina toimivat pitkäketjuiset alkyylibentseenisulfonihapot vastustavat epästabiilien sulfonyestereiden muodostumista (esimerkiksi alkoholin ja itse katalyytin välisessä reaktiossa), jolloin happamia sulfaatteja ei pääse ilmaantumaan esterituotteeseen ja jolloin vastaavat, karboksyylihappohappamuudesta aiheutuvat ja tuotteen varastointiin liittyvät ongelmat vältetään. Samoin yllättäen ollaan todettu, ettei tiettyjen, esimerkiksi lasista peräisin olevien neutraalien happamien sulfaattien läsnäolo ilmeisestikään aiheuta karboksyylihappohappamuuden lisääntymistä varastoinnin aikana. Todettiin, ettei n-butyyliaasetatin karboksyylihappohappamuus muuttunut ajan mittaan sitä lasiastiassa säilytettäessä, vaikka sen sulfaattipitoisuus kasvoi. Tämän sulfaattipitoisuuden kasvun oletettiin johtuvan lasista peräisin olevasta kontaminaatiosta (tyypillisesti lasiastioissa säilytettyjen pienten esterinäytteiden sulfaattipitoisuuden todettiin nousseen arvosta 1 ppm arvoon 5 ppm). Niinpä tällainen la-

siperäinen sulfaatti ei ilmeisestikään ole katalyyttistä siinä mielessä, että se aiheuttaisi esterin hydrolyysiä karboksyylihapokseen toisin kuin alkoholin ja itse sulfonihappokatalyytin välisestä reaktiosta peräisin oleva ja hydrolyysiä aiheuttava hapan sulfaatti. Tämän huomattavimman edun, eli oheista keksintöä käyttämällä valmistetussa esterituotteessa läsnäolevan happaman sulfaatin määrän minimoinnin lisäksi keksinnön mukaisen erityisten alkyylibentseenisulfonihappokatalyyttien käyttöön liittyy lukuisia muitakin etuja. Esimerkiksi näiden hyvin stabiilien katalyyttien katalyyttinen aktiivisuus on suuri ja niiden avulla reaktoriin voidaan myös saada aikaan hyvin stabiili reaktioväliaine. Todellakin on tultu siihen tulokseen, että oheisen keksinnön mukaiset katalyytit vähentävät huomattavasti nykyistä tarvetta lisätä reaktoriin usein katalyyttitäydennyksiä esteröintiprosessin aikana, kuten asianlaita on ollut tähän saakka tavanomaisten katalyyttien tapauksessa. Lisäksi on todettu, että keksinnön mukaiset pitkäketjuiset alkyylibentseenisulfonihappokatalyytit vähentävät korroosio-ongelmaa, eivätkä ne näytä aiheuttavan lämmityskierukoiden karstaantumista tai likaantumista esteröinnin aikana. Edelleen oletetaan, että keksinnön mukaisen katalyytin erinomaisen stabiiliisuuden ansiosta erityisen esterituotteen valmistusprojektin päättyessä reaktoriastiassa olevat, käytetyn pitkäketjuisen alkyylibentseenisulfonihappokatalyytin sisältävät jäännökset voidaan vaivattomasti poistaa reaktorista (esim. silloin kun halutaan aloittaa uusi tuotantoajo eri esterituotteen valmistamiseksi samassa tuotantolaitteistossa ja -laitoksessa), varastoida ja käyttää sitten uudestaan, jolloin katalyyttijäännöksiä voidaan kierrättää yhdestä esterituotteen valmistuksesta toiseen, mikäli näin toivotaan. Niinpä oletetaankin, että reaktoriastian jäännöksiä, jotka sisältävät keksinnön mukaisen katalyytin, voidaan kierrättää 2-3 kertaa ennen hylkäämistä (vaikka pieni katalyyttitäydennys saattaakin olla välttämätön täyden aktiivisuuden palauttamiseksi). Yleensä reaktorijäännökset, jotka sisältävät tähän saakka tavanomaisia esteröintikatalyytteja, ei voida käyttää ilman muuta uudestaan siksi, että tällainen käytetty katalyyttikoostumus sisältää erilaisia

määriä hiilikarstaa ja metalleja korroosiosta johtuen.

Lopuksi, keksinnön mukaisella esteröintiprosessilla saatavia esterituotteita voidaan käyttää hyvin monipuolisesti, mikä on tunnettua ja dokumentoitu. Esimerkiksi sellaisia estereitä kuten alkylyliasetaatteja ja alkylylipropionaatteja voidaan käyttää erityisen hyvin esimerkiksi maalien liuottimina sekä raaka-aineina maatalouteen liittyvissä sovellutuksissa kuten insektisideissä, herbisideissä, jne.; kun taas sellaiset esterit kuten alkylylakrylaatit ja -metakrylaatit soveltuvat erityisen hyvin monomeereiksi valmistettaessa polymeereja ja hartseja, joita voidaan käyttää pinnoitteissa, liimoissa ja muoveissa sekä tekstiileissä, nahan viimeistelyaineissa ja maaleissa.

Niinpä keksinnön edullista suoritustapaa voidaan havainnollistaa edelleen viittaamalla piirustukseen, joka esittää kaavamaisesti virtauskaaviota keksinnön toteuttamiseksi käytännössä.

Tässä piirustuksessa on esitetty reaktori (5) (eli tavanomainen esteripanoshaihduuskattila), johon voidaan syöttää jatkuvasti karboksyylihappoa (1) ja alkoholia (2) sellaisessa lämpötilassa, joka riittää höyrystämään esterituotteen ja veden tislaukskolonniin (4) (esim. tavanomainen esteripanoshaihdustislaukskolonni). Katalyyttiä (3) (eli alkyylillä substituotunutta bentseenisulfonihappoa) on läsnä reaktorissa olevassa, alkoholia ja karboksyylihappoa sisältävässä reaktioväliaineessa ja katalyyttitäydennyksiä voidaan lisätä pieninä annoksina esterointireaktoriin, mikäli välttämätöntä tai mikäli niin toivotaan.

Esterituotetta voidaan poistaa tasapainossa olevasta esterointireaktiojärjestelmästä kahden ja kolmen komponentin eli esterin, alkoholin ja veden välisenä heterogeenisena atseotrooppisena seoksena tislaukskolonnin (4) avulla linjaa (9) pitkin, joka linja (9) on varustettu jäähdyttimellä tai lauhduttimella

(7). Sitten lauhtunut neste voidaan johtaa tavanomaiseen, esterin ja veden välisen atseotroopin dekantteriin (6), jossa faasien annetaan erottua. Dekantterista (6) saatava pintakerros, joka sisältää runsaasti esteriraakatuotetta, voidaan syöttää linjaa (10) pitkin tavanomaiseen esterituotteen tislauslaitteeseen (11) keveiden jakeiden poistamiseksi tislamalla, jolloin toivottua puhdistettua esterituotetta saadaan linjaa (16) pitkin. Osa dekantterista (6) saatavasta, runsaasti esteriraakatuotetta sisältävästä pintakerroksesta voidaan palauttaa linjaa (12) pitkin tislaukskolonnin (4) huippuun palautussuhteen pitämiseksi toivotun suuruisena.

Dekantterin pohjalta (6) saatava vesikerros voidaan lisätä linjoja (8) ja (13) pitkin tislaukskolonniin (4) atseotroopin vesivaatimusten täyttämiseksi esterituotteen poistoa varten ja esterituotteen ja veden välisen atseotrooppisen seoksen mukana tislautuvan ja linjaa (9) pitkin poistuvan karboksyylihapon määrän minimoimiseksi.

Linjaa (24) pitkin saatavaa puhdasta täydentävää vettä voidaan lisätä dekantteriin (6) linjaa (9) pitkin faasien erottamisen helpottamiseksi ja riittävän vesimäärän saamiseksi tislaukskolonniin (4). Edelleen linja (9) voi käsittää tuuletuskaasulinjan (27), koska reaktori (5) voidaan liittää toivottaessa poistetun jäännöksen varastosäiliöön (ei esitetty). Liiallinen vesi voidaan johtaa alavirtaan esimerkiksi linjaa (14) pitkin.

Linjaa (17) pitkin puhdistuskolonnin (11) huipusta saatavia kevyitä komponentteja, esimerkiksi karboksyylihappoa ja alkoholia voidaan jatkokäsitellä lauhduttamalla ne jäähdyttimessä (30), minkä jälkeen faasien annetaan erottua toisessa tavanomaisessa dekantterissa (26) siten, että tästä dekantterista saatava, runsaasti karboksyylihappoa sisältävä pintakerros voidaan kierrättää takaisin linjaa (19) pitkin reaktoriin (5). Linja (17) voi käsittää tuuletuskaasulinjan (18). Tämän dekantterin (26) pohjakerros voidaan kuljettaa linjaa (20) pitkin linjaan (14), jota pitkin ensimmäisestä dekantterista (6) saatua vettä kuljetetaan lopulliseen tavanomaiseen puhdistus-

tai tislaukskolonniin (15). Höyrystyneet kaasut, esim. esterituote ja muut vastaavat, jotka saadaan linjaa (21) pitkin tämän tislaukskolonnin (15) huipusta, voidaan lauhduttaa jäähdyttimessä (31) ja lisätä kierrätyslinjaan (19) tai poistaa järjestelmästä tuuletuskaasulinjaa (22) pitkin, aina tilanteen mukaan. Lopulta tämän tislaukskolonnin (15) pohjalta linjaa (23) pitkin talteensaataava liika vesi voidaan toivottaessa hävittää millä tahansa ympäristönsuojelun kannalta asianmukaisella tavalla.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat oheista keksintöä sitä millään tavalla rajoittamatta. Huomattakoon, että näissä esimerkeissä ja liitteessä olevissa patenttivaatimuksissa kaikki osat, prosentuaaliset osat ja osuudet on laskettu painosta, mikäli toisin ei olla mainittu.

Sulfaattimääritykset

Oheisen keksinnön puitteissa prosessissa ja esterituotteessa läsnäolevan happaman sulfaatin (SO_4^{-2}) määrä määritettiin yhdisteenä Na_2SO_4 ionikromatografisella (IC-) menetelmällä seuraavasti:

Veteen sekoittumattomassa esterituotteessa läsnäolevan happaman sulfaatin ilmaiseminen tapahtuu periaatteessa siten, että esterituotteen näyte uutetaan laimealla natriumhydroksidiliuoksella. Esimerkiksi butyyliasetaatin tilavuus on kolme kertaa suurempi kuin laimean emäksen tilavuus, mikä johtaa sulfaatin kolminkertaiseen väkevöitymiseen laimeassa emäskerroksessa. Sitten tämä laimea emäsuute injektoidaan ionikromatografiin sulfaattipitoisuuden määrittämiseksi. Sulfaatista saadaan talteen tällä menetelmällä 97-103 %.

Mittalaitteen parametrit olivat:

Mittalaite:	Dionex malli 202i tai vastaava
Kolonnit:	Dionex AG4A ja AS4A ja AMMS
Sisäsuodatin:	Dionex-kolonne
Lämpötila:	Ympäristön lt.

Ilmaisin: Dionex johtokyky-CDM
 Liikkuva faasi: 2,5 mM natriumkarbonaattia ja
 1,5 mM natriumbikarbonaattia vedessä
 Virtaus: 1,5 ml/min.
 Paine: 1000 psig (noin 69,0 bar ylipainetta)
 Elvytys: 25 mN H₂SO₄
 Virtaus: 3-4 ml/min.
 Elvytyspaine: 5 psig (noin 0,34 bar ylipainetta)
 Johtokyky: 16-18 µSiemens (tausta)
 Näytesilmukka: 50 µl.

Seuravia reagensseja käytettiin:

Vesi: ASTM tyyppiä I oleva vesi, jonka johtokyky ylitti 16,7 megaohmin vastuksen. Ionittomaksi tehdyn veden sulfaattipitoisuuden tulisi olla vähemmän kuin 50 ppb (miljar-disosaa) IC-menetelmällä määritettynä.
 NaOH: erittäin puhdas 50 % nestemäinen liuos, joka sisälsi hyvin vähän karbonaattia.
 Na₂CO₃ ACS reagenssilaatu (Am. Chem. Soc.)
 NaHCO₃ ACS reagenssilaatu (Am. Chem. Soc.)
 Na₂SO₄ ACS reagenssilaatu (Am. Chem. Soc.)
 H₂SO₄ erittäin puhdasta, metallipitoisuus pieni
 0,01 N NaOH 50 % NaOH, 0,8 g laimennettu 1 litraksi.

Standardivalmiste:

Standardivarastoliuos tehdään veteen, joka sisältää noin 1000 ppm sulfaattia muodossa SO₄⁻², saatu natriumsulfaatista. Sit-ten valmistetaan toinen standardi, joka sisältää noin 1 ppm sulfaattia 0,01 N NaOH-liuoksessa. Standardi määritetään kro-matografisesti yhdessä näytteiden ja nollanäytteiden kanssa.

Näyte (esim. butyyliasetaatti) käsiteltiin seuraavasti:

a) Koska näytteiden sulfaattipitoisuus voi olla vain miljardis-osia (ppb), niin kontaminoitumista on varottava jatkuvasti. Näytteet tulisi ottaa ja niitä tulisi käsitellä astioissa,

jotka eivät sisällä juurikaan sulfaattia. Näytteitä ja laimenoksia tulisi säilyttää muovipulloissa, koska lasipullot sisältävät tavallisesti sulfaattia useita miljoonasosia. Astioiden sulfaattipitoisuus määritetään lisäämällä niihin ionittomaksi tehtyä tai muuta erittäin puhdasta vettä, ravistelemalla voimakkaasti ja analysoimalla veden sulfaattipitoisuus. Riippumatta käytetyistä astioista nollanäytteiden analysoiminen on olennaista, jotta tulos voitaisiin korjata reagenssien ja astioiden mukana analyysiin tulleen tai muista lähteistä peräisin olevan sulfaatin suhteen.

b) Jokaisesta näytteestä analysoidaan rinnakkaisnäyte. Jotkut prosessinäytteet voivat sisältää kaksi kerrosta. Ylempi kerros on useimmiten butyyliasetaattia ja pohjakerros on useimmiten vettä. Sulfaatti voidaan määrittää molemmista kerroksista. Näytteessä alempana kerroksena oleva laimea emäs voidaan analysoida suoraan tai laimentaan. Orgaanista osaa ei voida injektoida suoraan ionikromatografiin (IC) kolonneja vahingoittamatta. Ylempi butyyliasetaattikerros käsitellään kohdan c) mukaisella uuttotoimenpiteellä.

c) Puhdistetut butyyliasetaattinäytteet ja prosessin yksikkönäytteistä peräisin olevat ylemmät kerrokset tulisi analysoida seuraavasti: kustakin orgaanisesta näytteestä otettua 30 ± 1 grammaa ja 0,01 N NaOH-liuoksen noin 10 grammaa ravistellaan muovisissa 50 ml:n polyeteenipulloissa. Nopeasti kerrosten erottumisen jälkeen pohjalla olevasta laimeasta emäskerroksesta otetaan osa ja injektoidaan ionikromatografiin.

d) Tämä toistetaan kahdella rinnakkaisnäytteellä käyttäen samoja reagensseja ja astioita, mutta ilman näytettä, jolloin saadaan kaksi nollanäytettä IC-analyysiä varten.

e) Näytteet tulisi ajaa satunnaisessa järjestyksessä, mikäli mahdollista. Näytteiden analyysitulokset tulisi korjata 0,01 N NaOH-liuoksessa olevista nollanäytteistä löydetyn sulfaatin suhteen. Tämä 0,01 N NaOH sisältää sulfaattia todennäköisesti 10-50 ppb.

Happamuusmääritykset

Oheisen keksinnön puitteissa prosessissa ja esterituotteessa läsnäolevan karboksyylihappamuuden määrä määritettiin seuraavasti:

(a) 60 ml (60 g) näytettä laitetaan 250 ml:n Erlenmeyer-pulloon sopivan mittalasin avulla.

(b) Pulloon lisätään muutama pisara fenolftaleiini-indikaattorin 1 % alkoholiliuosta ja saatu näyte titrataan kaliumhydroksidin 0,1 N alkoholistandardiliuoksella vaaleanpunaiseen loppupisteeseen saakka, joka loppupiste on pysyvä vähintään 15 sekuntia.

(c) Tulokset lasketaan: $\text{ml KOH} \times 0,01 = \text{happamuus painoprosentteina}$, esimerkiksi etikkahappona.

Katalyytin pitoisuuden määritykset

Oheisen keksinnön puitteissa alkyylibentseenihappokatalyytin pitoisuus reaktioastiassa määritetään rikkihappona emäksellä titraamalla. Tässä menetelmässä rikkihappo määritetään yksiemäksisenä happona eli monobutyylisulfonaattina, mutta tulokset ilmoitetaan tarkoituksenmukaisesti prosentteina rikkihappoa. Tällöin menetellään seuraavasti:

1. Kumpaankin kahteen, lasitulpalla varustettuun 250 ml:n pulloon pipetoidaan 10 ml näytettä ja siihen lisätään 8-10 pisaraa tymolisininen-ksyleenisyanoli-FF-indikaattoria. [Indikaattori: 3,0 g tymolisinistä (yhtiöstä Baxter Scientific Products saatu Na-suola) ja 0,8 g ksyleenisyanoli-FF:ää (yhtiöstä Fisher, luettelonumero 1131069) liuotettuna 1 litraan DMF:ää.]

2. Kumpaankin pulloon lisätään 100 ml neutraloitua vedetöntä isopropanolia.

3. Kummankin pullon sisältö titrataan välittömästi morfoliinin 0,1 N isopropanolistandardiliuoksella siten, että väri muuttuu

purppurasta vihreäksi. Loppupistettä lähestyittäessä lisäys toteutetaan 25 ml:n byretillä.

4. Tulokset lasketaan: paino-% rikkihappoa = $A \times N \times 9,81/10 \times$ ominaispaino. A = näytteeseen tarvittu N-normaalin morfoliini-liuoksen määrä millilitroina.

Esimerkki 1

Jatkuva prosessi n-butyyliaasetatin tuottamiseksi toteutettiin käyttäen esteröintijärjestelmää, joka vastasi piirustuksessa kaavamaisesti esitettyä virtauskaaviota. Prosessissa käytettiin 35 Oldershaw-pohjaa käsittävää tislaukskolonnia.

Esteröintireaktorikattilaan laitettiin n-butanolin ja etikkahapon seosta moolisuhteessa 1:1 ja esteröintikatalyyttinä käytettiin 1,0 paino-% tuotetta Bio Soft[®] S-100. Reaktorin sisältö kuumennettiin alueelle 115-120 °C samalla kun tislaukskolonnin ja reaktorin absoluuttinen paine pidettiin noin alueella 18-20 psia (noin 1,2-1,4 bar) typpikaasulla paineistamalla. Esteröitymisreaktion tasapaino saavutettiin 0,5 tunnissa määritettynä alkavasta n-butyyliaasetattitisleen palautusvirtauksesta tislaukskolonnissa sekä kattilan sisällön analyysillä, jotka osoittivat vakiona pysyvän etikkahappopitoisuuden. Katalyytin pitoisuus oli 0,29 paino-% rikkihappona laskien.

Reaktoriastiaan syötettiin jatkuvasti esteröinnin syöttöseoksena etikkahappoa ja n-butanolia noin moolisuhteessa 1,00:1,05 alueella 110-120 °C olevassa lämpötilassa ja alueella 18-20 psia (noin 1,2-1,4 bar) olevassa absoluuttisessa paineessa, mikä riitti esterituotteen ja veden välisen atseotroopin höyrystämiseen kattilan sisällön pysyessä kuitenkin tasapainossa. Kattilan sisällön koostumus pysyi olennaisesti muuttumattomana tämän prosessin aikana, katalyytin pitoisuuden vaihdella alueella 0,29-0,32 % rikkihappona laskien (tämä pieni vaihtelu johtui siitä, että kattilan nestetaso vaihteli).

Esterituote poistui tislaukskolonnin huipusta kahden ja kolmen komponentin eli n-butyyliaasetatin, n-butanolin ja veden välisinä heterogeenisinä atseotrooppeina, joiden faasien annettiin erottua dekantterissa runsaasti esterituotetta sisältäväksi ylemmäksi kerrokseksi ja runsaasti vettä sisältäväksi alemmaksi kerrokseksi sen jälkeen, kun ne olivat kulkeneet jäähdyttimen läpi. Dekantterista saadun alemman vesikerroksen todettiin sisältävän keskimäärin 300 ppb (0,30 ppm) hapanta sulfaattia.

Noin puolet dekantterista ylempänä kerroksena talteensaadusta esteriraakatuotteesta johdettiin puhdistushaihduttimeen, kun taas mainitun esteriraakatuotteen toinen puoli lisättiin takaisin tislaukskolonnin huippuun siten, että palautussuhde saatiin säilymään noin arvossa 1:1.

Tässä prosessiajossa tislaukskolonnin huippuun syötettiin jatkuvasti noin 1,1-1,6 kg vettä n-butanolin jokaista kilogrammaa kohden ja kolonnin alempaan vedensyöttöpisteeseen (pohjalle 17) lisättiin noin 0,9-1,1 kg vettä n-butanolin jokaista kiloa kohden. Dekantterista talteensaatua vesikerrosta ei kierrätetty takaisin tislaukskolonniin, vaan sen sijaan se syötettiin vedentislaukskolonniin n-butyyliaasetatin ja reagoimatta jääneen butanolin ja etikkahapon talteensaamiseksi, jotka reagenssit palautettiin reaktoriin. Veden puhdistamisen ansiosta se voitiin hävittää sopivalla tavalla.

Tässä prosessiajossa valmistettu ja puhdistuskolonnista talteensaatua puhdistettu n-butyyliaasetatti sisälsi hapanta sulfaattia keskimäärin 20 ppb ja sen etikkahappohappamuus oli 0,009 paino-%. Kun puhdistettua n-butyyliaasetattia oli seisotettu 42 °C:n lämpötilassa 23 vuorokautta, sen etikkahappohappamuudeksi todettiin yhä 0,009 paino-%, ja sen jälkeen, kun sitä oli seisotettu 42 °C:ssa 49, 78 ja 119 vuorokautta, määritetty happamuus oli vastaavasti 0,011 paino-%, 0,016 paino-% ja 0,015 paino-%, mistä nähdään, että saatu n-butyyliaasettatuote oli hyvin stabiilia etikkahapon muodostumista vastaan sitä säilytettäessä.

Esimerkki 2

Jatkuva prosessi n-butyyliaasetatin tuottamiseksi toteutettiin käyttäen esteröintijärjestelmää, joka vastasi piirustuksessa kaavamaisesti esitettyä virtauskaaviota. Prosessissa käytettiin 43 Oldershaw-pohjaa käsittävää tislaukskolonnia.

Reaktorikattilaan laitettiin ensin etikkahappoa ja sitten esteröintikatalyytiksi tuotetta Bio Soft[®] S-100 ja lopuksi n-butanolia (siten, että etikkahapon ja n-butanolin välinen moolisuhde oli noin 1,3:1,0), ja lämmitys aloitettiin. Lisätyn katalyytin määräksi laskettiin noin 1,1 paino-% ja reaktorin katalyyttipitoisuus oli 0,37 paino-% rikkihappona laskien. Etikkahappoa ja butanolia lisättiin moolisuhteessa 1:1 edelleen siten, että kattilassa saavutettiin toivottu nestetaso. Reaktorin kuumentaminen aloitettiin, samalla kun tislaukskolonnin ja reaktorin absoluuttinen paine pidettiin noin arvossa 30 psia (noin 2,1 bar) typpikaasulla paineistamalla. Lämmittämisen kestänyt 1,5 tuntia reaktorin lämpötila oli saavuttanut arvon 105 °C ja esteröitymisreaktio oli saavuttanut tasapainon määritettynä alkavasta n-butyyliaasetattitisleen palautusvirtauksesta tislaukskolonnissa sekä vakiona pysyvistä etikkahappopitoisuudesta reaktorissa.

Reaktoriin syötettiin jatkuvasti esteröinnin syöttöseoksena etikkahappoa ja n-butanolia noin moolisuhteessa 1,00:1,05 pitäen reaktorin lämpötila noin alueella 125-135 °C ja absoluuttinen paine noin alueella 19-22 psia (noin 1,3-1,5 bar). Samanaikaisesti tislaukskolonniin alettiin syöttää vettä määränä, joka riitti esterin ja veden välisen atseotroopin muodostumiseen, reaktorin pysyessä kuitenkin tasapainossa koko prosessin ajan. Katalyytin pitoisuus prosessin aikana oli keskimäärin 0,3 paino-% rikkihappona laskien. Katalyyttihäviöitä ei esiintynyt hajoamisen seurauksena eikä prosessissa, jota ajettiin jatkuvasti useiden viikkojen ajan, tarvittu katalyyttitäydennyksiä.

Kolonnin huipusta tisleenä saatava, esterituotteen ja veden välinen atseotrooppi lauhdutettiin jäähdyttimessä ja faasit erotettiin dekantteriasiassa. Ylempänä virtana olevan, n-butyylisasetaattiraakatuotteen suhteen rikastuneen kerroksen keskimääräinen happaman sulfaatin pitoisuus oli 25 ppb. Dekantterista saadun alemman vesikerroksen todettiin sisältävän keskimäärin 300 ppb hapanta sulfaattia.

Osa dekantterista saadusta, runsaasti esterituotetta sisältävästä ylemmästä kerroksesta johdettiin puhdistushaihduttimeen puhdistetun n-butyylisasetaattituotteen saamiseksi ja loput palautettiin tislauskolonnin huippuun siten, että palautussuhde saatiin säilymään noin arvossa 1:1.

Tislauskolonnin huippuun palautettiin noin 1,6-1,8 kg dekantterista saatua vesifaasia n-butanolin jokaista järjestelmään syötettyä kilogrammaa kohden ja tislauskolonnin alempaan pisteeseen (pohjalle 4) syötettiin noin 0,40-0,65 kg dekantterista saatua vettä n-butanolin jokaista kiloa kohden. Loput dekantterista saadusta vedestä syötettiin vedentislauskolonniin n-butyylisasetaatin ja reagoimatta jääneen butanolin ja etikkahapon talteensaamiseksi, jotka reagenssit palautettiin reaktoriin. Veden puhdistamisen ansiosta se voitiin hävittää sopivalla tavalla.

Dekantteriin lisättiin riittävästi tuoretta vettä terävän nestetason ylläpitämiseksi dekantterissa sekä tislauskolonniin lisättävän veden saamiseksi.

Tässä prosessiajossa valmistettu ja puhdistettu n-butyylisasetaatti sisälsi hapanta sulfaattia keskimäärin 25 ppb ja sen etikkahappohappamuus oli keskimäärin 0,006 paino-%.

Esimerkki 3

Seuraavat, taulukossa I esitetyt koetulokset havainnollistavat eri happokatalyyttien eli metaanisulfonihapon (MSA), p-tolueenisulfonihapon (p-TSA), rikkihapon (H_2SO_4), tuotteen Bio-Soft[®]

S-100 (johon viitataan tässä esimerkissä dodekyylibentseenisulfonylihappona tai DBSA:na) sekä p-oktyylibentseenisulfonylihapon (OBSA) reaktiivista kulumista n-butanolin kanssa 115 °C:n lämpötilassa sulfonaattiesterin muodostumista ajatellen.

TAULUKKO I

MSA		p TSA		H ₂ SO ₄		DBSA		OBSA	
Aika	Reagoinut happo, p-%	Aika	Reagoinut happo, p-%	Aika	Reagoinut happo, p-%	Aika	Reagoinut happo, p-%	Aika	Reagoinut happo, p-%
1.0	00.00	4.00	00.00	4.00	100.00	7.00	1.84	7	2.85
7.0	11.11	13.00	21.85	11.50	96.78	12.50	4.79	13	2.31
13.0	22.22	20.00	24.65	19.00	98.95	13.50	0.00	21	1.76
20.0	20.94	27.00	21.85	36.00	99.52	21.00	2.58	29	1.49
28.0	22.22	40.50	15.41	59.00	99.59	28.50	1.11	39	0.68
42.0	29.05	48.00	16.25	85.80	92.41	34.50	0.00	61	1.22
49.50	27.35	88.00	21.01	92.50	88.22	41.00	0.00	92	1.76
72.00	20.09			97.50	85.53	49.50	0.00		
89.50	19.23			105.00	88.03	71.00	0.00		
				112.00	92.05	94.50	0.00		
				121.00	84.12				

Edellä esitetyistä tuloksista nähdään, että p-TSA ja MSA reagoivat n-butanolin kanssa (20-25-prosenttisesti alle 25 tunnissa) vastaavia sulfonaattiestereitä muodostaen (butyyli-p-tolueenisulfonaatti ja butyyylimetaanisulfonaatti, vastaavasti). Jatkuva kuumentaminen 115 °C:ssa jopa 88 tunnin ajan ei johtanut reaktion etenemiseen, minkä perusteella voidaan olettaa, että tasapaino saavutettiin näissä reaktio-olosuhteissa. Näistä tuloksista nähdään myös, että H₂SO₄:oa ja n-butanolia sekoitettaessa mono-n-butyylisulfaattia muodostui käytännöllisesti katsoen välittömästi (30 sekunnissa 110 °C:ssa). Sitä vastoin DBSA-katalyytillä todettiin vain hyvin vähäistä tai ei mitään reaktiivisuutta n-butanolin kanssa, vaikka niitä kuumennettiin 115 °C:ssa yli 90 tunnin ajan, kun taas OBSA-katalyytin kohdalla todettiin vain vähäistä esteröitymistä sulfonaattiesteriksi yli 90 tunnin ajan 115 °C:ssa kuumennettaessa. Näiden tulosten perusteella keksinnön mukaisten pitkäketjuisten alkyylibentseenisulfonihappokatalyyttien tulisi vastustaa muita esteröintikatalyytteja paremmin tällaisten epästabiilien sulfoniestereiden muodostumista, jota saattaa esiintyä hapon ja alkoholin välisen esteröinnin aikana alkoholin ja itse katalyytin välisen reaktion seurauksena. Lisäksi tällaiset epätoivotut sulfoniesterisivutuotteet hajcavat helposti rikkioksideiksi esteröinnin aikana, ja niiden oletetaan olevan pääasiallinen syy karboksyylihappojen muodostumiseen esterituotteita varastoitaessa.

Esimerkki 4

Esimerkissä 2 käytettyä järjestelmää vastaavassa, laboratorio-mitan lasisessa esteröintijärjestelmässä testattiin viittä erilaista katalyyttiä. Näillä kokeilla pyrittiin vertaamaan happaman sulfaatin muodostumista esteriraakatuotteessa. Nämä viisi katalyyttiä olivat:

Katalyytti	Esimerkki
Dietyyylisulfaatti	A
Rikkihappo	B
p-tolueenisulfonihappo	C
Bio-Soft [®]	D
1-dekaanisulfonihappo	E

Esteröintiprosessit toteutettiin käyttäen lähtöaineiden tyyppillisiä syöttönopeuksia, jotta päästäisiin toisiinsa verrattaviin, tislauskolonnin ja kattilan toimintalämpötiloihin. Kussakin kokeessa käytetyt syöttösuhteet ja -nopeudet sekä kuuden tunnin aikana havaitut lämpötilat olivat seuraavat:

Esimerkki	A-C	D-E
n-butanolin ja etikkahapon välinen moolisuhde	1: 1,05	1: 1,05
n-butanolin syöttönopeus, g/h	54,4	81,6
etikkahapon syöttönopeus, g/h	42,0	63,0
kolonnin huippuun syötetty vesi (g/g n-butanolia)	0,50	0,33
kolonnin alaosaan syötetty vesi (g/g n-butanolia)	0,28	0,18
dekantertiin syötetty vesi (g/g n-butanolia)	0,39	0,26
kattilan lt., °C	116	120-122
tislauskolonnin lt., °C	90,3-90,4	90,3-90,8
kolonnin säätölt., °C	92,0-92,1	92,8-100,5

Asianmukaisia katalyyttipitoisuuksia käytettiin toisiinsa verrattavien esteröintinopeuksien saavuttamiseksi. Kattilan katalyyttipitoisuus (%:na rikkihappoa H_2SO_4) sekä esteriraakatuotteen erilaiset koostumukset dekanterin runsaasti esterituotetta sisältävässä pintakerroksessa sekä happaman sulfaatin pitoisuus dekanterissa, sekä runsaasti esterituotetta sisältävässä pintakerroksessa että runsaasti vettä sisältävässä pohjakerroksessa olivat seuraavat:

Esimerkki	A	B	C	D	E
Kattilan H_2SO_4 , %	0,30	0,37	0,15	0,21	0,18
Kattilan happamuus etikkahappona, %	26,0	28,5	25,8	32,5	34,5
Kattilan H_2O , %	1,65	1,38	1,48	2,05	0,49
n-butyyliasetaatti, pintakerros, %	97,02	97,64	97,03	98,81	98,03
n-butanoli, pintakerros, %	2,20	2,33	2,49	1,12	1,43
Happamuus, pintakerros, %	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
H_2O pintakerroksessa, %	1,28	1,00	1,15	1,06	0,68
n-butyyliasetaatti, keskim., ml/h	93,3	89,2	88,3	107,5	98,3
Kerätty vesi, keskim., ml/h	62,5	67,5	65,8	74,2	80
Sulfaattia pinta- kerroksessa, ppb	80	83	78	53	98
Sulfaattia pohja- kerroksessa, ppb	220	169	149	80	205

Edellä olevista tuloksista ja erityisesti kussakin kokeessa määritetystä happaman sulfaatin pitoisuudesta sekä dekantterin runsaasti esterituotetta sisältävässä pintakerroksessa että dekantterin runsaasti vettä sisältävässä pohjakerroksessa nähdään selvästi, että katalyytti "D" eli pitkäketjuinen alkyylibentseenisulfonihappokatalyytti, siis tämän keksinnön mukainen Bio-Soft[®] S-100-katalyytti oli suhteellisesti ottaen parhainta happaman sulfaatin pitoisuuden minimoimiseksi esteriraakatuotteessa ja erotetussa vesikerroksessa verrattuna sellaisiin katalyytteihin kuin rikkihappoon (B), p-tolueenisulfonihappoon (C), 1-dekaanisulfonihappoon (E) ja dietyylisulfaattiin (A).

Esimerkki 5

Jatkuva esteröintiprosessi toteutettiin käyttäen esimerkin 1

mukaista esteröintijärjestelmää ja yleistä menettelytapaa. Tässä tuotantoajossa propionihappo esteröitiin n-butanolilla n-butyylipropionaatin valmistamiseksi.

Reaktoriin laitettiin n-butanolin ja propionihapon seosta siten, että propionihappoa oli 25 % ylimääränä mooleina las-
kien. Ensin lisättiin happo, sitten n-butanoli. N-butanolin lisäyksen aikana reaktoriin lisättiin Bio-Soft[®] S-100-katalyyttiä (0,88 paino-%).

Kattilan sisältö kuumennettiin 105 °C:n lämpötilaan 18-20 psia:n (noin 1,2-1,4 bar) absoluuttisessa paineessa ja n-butanolia ja propionihappoa syötettiin moolisuhteessa 1,05:1,00, vastaavasti. Veden lisääminen tislauskolonniin aloitettiin reaktorin täyttämisen ja reaktiolämpötilan saavuttamisen jälkeen.

Tasapaino saavutettiin reaktiokattilassa noin kahdessa tunnissa. Analyysi osoitti, että tasapainossa reaktorin esteripitoisuus on suuri. Di-n-butyylieetterin puuttuminen reaktioväliaineesta osoitti katalyytin hyvän selektiivisyyden.

Esteröinti toteutettiin keskimäärin 105-110 °C olevassa kattilan lämpötilassa ja noin 97 °C olevassa tislauskolonnin tisleen lämpötilassa. Riittävästi tuoretta vettä (ei dekanterin vettä) lisättiin tislauskolonnin huippuun ja pohjalle toivotun, esterituotteen ja veden välisen atseotroopin muodostamiseksi.

Tislauskolonnin huipusta tisleenä saadun, esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit erotettiin dekanterissa.

Pintakerroksena erottuneen esteriraakatuotteen puhdistamisen jälkeen saatiin n-butyylipropionaattia, jonka puhtaus oli yli 99,5 %. Happaman sulfaatin pitoisuudeksi tässä puhdistetussa n-butyylipropionaatissa todettiin keskimäärin 26 ppb ja etikahappohappamuudeksi todettiin 0,010 paino-%. Tuotteen seisottua

42 °C:ssa 41 ja 96 vuorokauden ajan täksi happamuudeksi todettiin 0,007 paino-% ja 0,019 paino-%, vastaavasti.

Esimerkki 6

N-propyyliasetaatia valmistettiin etikkahapon ja n-propanolin välisellä reaktiolla Bio-Soft[®] S-100-katalyytin läsnäollessa. Tässä esimerkissä käytettiin esimerkissä 2 kuvattua esteröintijärjestelmää ja yleistä menettelytapaa.

Reaktoriin laitettiin ensin etikkahappoa, minkä jälkeen siihen lisättiin n-propanolia (etikkahapon ja n-propanolin välinen moolisuhde 1,3:1,0). Alkoholia lisättäessä reaktoriin laitettiin Bio-Soft[®] S-100-katalyyttiä (2,6 paino-%). Kattilan sisältö kuumennettiin 120 °C:n lämpötilaan, jolloin tislaukskolonniin saatiin palautusvirtausta. Reaktioastiaan lisättiin edelleen etikkahappoa ja n-propanolia moolisuhteessa 1:1 toivotun nestetason saavuttamiseksi. Kattilan sisällön analyysi tällä hetkellä osoitti happokatalyytin pitoisuudeksi 0,683 % rikkihappona H₂SO₄ laskettuna.

Lämmitystä jatkettiin ja vettä alettiin lisätä tislaukskolonniin alaosaan ja tislaukskolonniin yläpohjille. Suunnilleen tällä hetkellä kolonni irrotettiin täydellisestä palautusvirtauksesta ja pienen tislautuneen atseotrooppivirtauksen annettiin valua dekantteriin. Vesilisäys tislaukskolonniin vakioitiin noin määriksi 0,03 ja 0,25 kg jokaista syötettyä n-propanolikiloa kohden, vastaavasti kolonniin ylemmässä ja alemmassa syöttöpisteessä.

Esteröityminen vakiintui 120 °C olevassa reaktorilämpötilassa ja 24 ja 21 psia (noin 1,7 ja 1,4 bar) olevissa tislaukskolonniin pohjan ja huipun absoluuttisissa paineissa.

Katalyytin pitoisuus reaktorissa oli vakio, vastaten keskimäärin 0,55 %:n happamuutta rikkihappona H₂SO₄ määritettynä, eikä lisäkatalyyttiä tarvittu, mistä nähdään, että katalyytin stabiilisuus on hyvä.

Tislauskolonnin huipusta tisleenä saatu esterituotteen ja veden välinen atseotrooppi lauhdutettiin dekantterissa, jossa saatiin runsaasti raakaa n-propyyliasetaattia sisältävä ylempi faasi ja vettä sisältävä alempi faasi.

Tämän keksinnön eri muunnokset ja muokkaukset ovat ilmeisiä alan asiantuntijalle, ja on selvää, että oheinen hakemus kattaa nämä muunnokset ja muokkaukset, jotka ovat liitteenä olevien patenttivaatimusten hengen ja tavoitteiden mukaisia.

Patenttivaatimukset

1. Parannettu menetelmä seuraavan kaavan mukaisen esterituotteen valmistamiseksi:



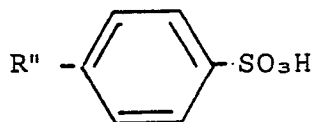
missä R on 1-4 hiiliatomia käsittävä suoraketjuinen hiilivetyradikaali ja R' on 2-5 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali, joka menetelmä koostuu olennaisesti vaiheista, joissa (1) seuraavan kaavan mukaista karboksyylihappoa



sekä seuraavan kaavan mukaista alkanolia



missä R ja R' ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia, syötetään jatkuvasti ja olennaisesti ekvimolaarisina määrinä reaktioastiaan, jossa oleva, olennaisesti vedetön reaktioväliaine sisältää tätä karboksyylihappoa, alkanolia, esterituotetta, esteröintikatalyyttiä sekä korkeintaan noin 5 paino-% vettä; (2) esterituotetta ja vettä poistetaan tästä reaktioastiasta tislaamalla tislauskolonniin; (3) tähän tislauskolonniin lisätään vettä edesauttamaan esterituotteen ja veden välisen atseotroopin muodostumista; ja (4) tämän esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasit erotetaan erillisessä astiassa mainitun esterituotteen saamiseksi; t u n n e t t u siittä, että esterituotteen sisältämä happaman sulfaatin määrä minimoidaan käyttämällä esteröinnin katalyyttinä alkyylibentseenisulfonihappoa, jolla on kaava



missä R'' on 8-20 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että esteröintikatalyytti on yksittäisten, patenttivaa-

timuksessa 1 esitetyn kaavan mukaisten alkyylibentseenisulfonihappojen seos.

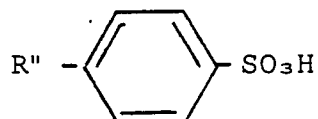
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi on propanoli tai butanoli ja että karboksyylihappo on etikkahappo, propionihappo, akryylihappo tai metakryylihappo.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkyylibentseenisulfonihappojen seos on sellainen, että R" tarkoittaa keskimäärin noin 11,5 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia, ja että alkoholi on n-butanoli ja karboksyylihappo on etikkahappo.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkyylibentseenisulfonihappokatalyytti on dodekyylibentseenisulfonihappo.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislaukskolonniin lisättävä vesi on saatu esterituotteen ja veden välisen atseotroopin faasierotuksesta, ja että osa faasierotuksesta saadusta esterituotteesta kierrätetään takaisin tislaukskolonniin.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esteröintikatalyytti on yksittäisten, kaavan



missä R" on 8-20 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali, mukaisten alkyylibentseenisulfonihappojen seos.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi on propanoli tai butanoli ja että karboksyylihappo on etikkahappo, propionihappo, akryylihappo tai metakryylihappo.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkyylibentseenisulfonihappojen seos on sellainen, että R" tarkoittaa keskimäärin noin 11,5 hiiliatomia käsittävää alkyyliradikaalia, ja että alkoholi on n-butanoli ja karboksyylihappo on etikkahappo.

10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkyylibentseenisulfonihappokatalyytti on dodekyylibentseenisulfonihappo.

