



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115806487 A

(43) 申请公布日 2023.03.17

(21) 申请号 202211113336.X

(22) 申请日 2022.09.14

(30) 优先权数据

21196659.3 2021.09.14 EP

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 H-W·灿特奥夫 J·鲍尔

M·格拉斯 T·施奈德

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int. Cl.

C07C 67/303 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

具有低副产物生成的对苯二甲酸二烷基酯的环氢化方法

(57) 摘要

本发明涉及具有低副产物生成的对苯二甲酸二烷基酯的环氢化方法,具体涉及了在由两个串联反应单元组成的氢化单元中使具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化的方法。在根据本发明的方法中,调节与第一反应单元有关的合适的工艺参数,从而实现一定的反应转化率。

1. 在由两个串联连接的反应单元组成的氢化单元中使具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯, 优选具有C4-至C11-烷基的对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化以得到具有相应烷基的1,4-环己烷二羧酸酯的方法, 所述反应单元由一个反应器或两个或更多个并联反应器组成, 其中第二反应单元中的一个或多个反应器以直通方式操作, 其中非均相氢化催化剂存在于所述氢化单元的两个反应单元中的每一个反应单元的反应器中, 并且其中所述方法的特征在于

使用作所述反应单元的所述反应器的进料的芳族羧酸酯与含氢气体接触, 其中监测第一反应单元中的反应转化率, 并且

其中控制与所述第一反应单元有关的至少一个参数, 使得实现在85-93%、优选88-92%范围内的反应转化率, 所述参数选自供应到所述第一反应单元的进料的量(新鲜进料和再循环料的总量)、待氢化的对苯二甲酸二烷基酯的量、所述第一反应单元的所述一个或多个反应器中的反应器温度、温度升高、循环体积流量、进料/循环料比例、氢气与芳族羧酸酯的比例、反应器压力、进料组成、催化剂的量、催化剂组成、如果存在冷却则所循环的冷却剂的量或所述第一反应单元的排放物中产物的量, 以及它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中反应器存在于所述第一反应单元中, 所述第一反应单元在闭合环路中操作。

3. 根据权利要求1和2所述的方法, 其中在所述氢化单元后的环氢化工艺产物中的副产物的量小于1.3重量%、优选小于1.2重量%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中基于全部氢化单元, 所述方法中的总转化率大于或等于99.7%、优选大于或等于99.8%。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中用于所述环氢化的所述对苯二甲酸二烷基酯是具有C4-至C10-烷基的对苯二甲酸二烷基酯, 优选具有C5-至C9-烷基的对苯二甲酸二烷基酯, 特别是优选具有C8-或C9-烷基的对苯二甲酸二烷基酯。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中用于所述环氢化的所述对苯二甲酸二烷基酯通过对苯二甲酸二甲酯与具有4至10个碳原子的醇的酯交换或通过对苯二甲酸与具有4至10个碳原子的醇的酯化而制备。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其中用于所述环氢化的所述对苯二甲酸二烷基酯是对苯二甲酸二乙基己酯或对苯二甲酸二异壬酯。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中在所述氢化单元的所述两个反应器单元的反应器中的所述环氢化中使用的非均相氢化催化剂包含载体材料上的过渡金属。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述过渡金属是元素周期表第8族(铁族)的金属, 优选钌。

10. 根据权利要求8或9所述的方法, 其中所述载体材料选自活性炭、碳化硅、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸盐、沸石、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌或它们的混合物。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述载体材料是二氧化钛或氧化铝。

12. 根据权利要求8至11中任一项所述的方法, 其中所述非均相氢化催化剂中的过渡金属含量在0.1重量%至10重量%的范围内, 特别优选在0.2重量%至5重量%的范围内, 特别是在0.5重量%至3重量%的范围内。

13. 根据权利要求8至12中任一项所述的方法, 其中所述氢化单元的所述至少两个反应

器中的所述氢化催化剂具有相同的组成。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述环氢化中的氢化温度在50至250℃的范围内。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述环氢化在3至300巴的压力范围内进行。

具有低副产物生成的对苯二甲酸二烷基酯的环氢化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在由两个串联反应单元组成的氢化单元中使具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化的方法。在根据本发明的方法中,控制与第一反应单元有关的合适的工艺参数,从而实现一定的反应转化率。

背景技术

[0002] 增塑剂用于许多工业领域,以使塑料诸如聚氯乙烯(PVC)更柔软且更有弹性。邻苯二甲酸酯,也就是说(邻)苯二甲酸的二酯,多年来一直是主要的增塑剂类别。然而,近年来,环己烷二羧酸的烷基酯的重要性也有所增加,尤其是由于围绕基于邻苯二甲酸酯的增塑剂的可能引起的健康问题的争论。这里由1,2-环己烷二羧酸二烷基酯发挥主要作用,最近也由1,4-环己烷二羧酸二烷基酯发挥作用。

[0003] 1,2-和1,4-环己烷二羧酸二烷基酯可以通过相应的邻苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯的芳环的氢化(下文与术语环氢化同义使用)来制备。相应的环氢化现在已经在工业规模上用于邻苯二甲酸酯,即邻苯二甲酸二烷基酯,例如用于将DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)转化为DINCH(环己烷二羧酸1,2-二异壬酯)。关于对苯二甲酸酯(即对苯二甲酸二烷基酯)的氢化,认为这种方法在经济上不太有吸引力,因为对苯二甲酸二烷基酯的反应进行得更慢,并且比邻苯二甲酸二烷基酯的环氢化的情况形成更多的副产物。

发明内容

[0004] 因此,目的是提供一种对苯二甲酸二烷基酯的环氢化的改进方法,与邻苯二甲酸二烷基酯的环氢化相比,该方法也可以经济地操作。因此,本发明的目的是提供一种在氢化单元中使对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化的方法,该方法能够更有效地生产相应的酯。

[0005] 该目的通过权利要求1中描述的用于使具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化的方法来实现。在从属权利要求中指定了该方法的优选配置。

[0006] 因此,根据本发明的方法是在由两个串联连接的反应单元组成的氢化单元中使具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯,优选具有C4-至C11-烷基的对苯二甲酸二烷基酯进行环氢化以得到具有相应烷基的1,4-环己烷二羧酸酯的方法,所述反应单元由一个反应器或两个或更多个并联反应器组成,所述反应器以循环模式或直通模式操作,其中第二反应单元中的反应器(一个或多个)以直通模式操作,其中非均相氢化催化剂存在于氢化单元的两个反应单元中的每一个反应单元的反应器中,并且其中该方法的区别在于

[0007] 使用作反应单元的反应器的进料的芳族羧酸酯与含氢气体接触,其中监测第一反应单元中的反应转化率,并且

[0008] 其中控制与第一反应单元有关的至少一个参数,使得实现在85至93%、优选88至92%范围内的反应转化率,所述参数选自供应到第一反应单元的进料的量(新鲜进料和再循环料的总量)、待氢化的对苯二甲酸二烷基酯的量、第一反应单元的反应器(一个或多个)中的反应器温度、温度升高、循环体积流量、进料/循环料比例、氢气与芳族羧酸酯的比例、

反应器压力、进料组成(例如通过添加例如特异性降低催化剂活性的物质来抑制反应)、催化剂的量、催化剂组成、如果存在冷却的话所循环的冷却剂的量或第一反应单元的排放物中产物的量,以及它们的组合。

[0009] 令人惊讶的是,已经发现限制第一反应单元中的反应转化率导致可以减少最终氢化产物中(在通过第二反应单元之后)副产物的量和/或反应物的量的事实。所获得的反应产物因此更纯并且需要不太复杂的纯化或以所需规格直接可用,使得它可以出售或进一步使用而无需额外的纯化工作。

[0010] 根据本发明,氢化单元由两个串联连接的反应单元组成,所述反应单元各自由一个反应器或两个或更多个并联的反应器组成。在第二反应单元中,反应器(一个或多个)以直通方式操作。第一反应单元中的反应器(一个或多个)可以多种方式操作。然而,当反应器存在于第一反应单元中时,优选的是这是在闭合环路中操作。然后相对于第二反应单元的入口进料和入口调节反应转化率。

[0011] 在本发明的上下文中,被控制以限制第一反应单元的并联反应器(一个或多个)中的转化率的参数优选选自供应到至少一个环管反应器的进料的量(新鲜进料和再循环料的总量)、待氢化的对苯二甲酸二烷基酯的量、所述至少一个环管反应器中的反应器温度、温度升高(即反应器入口处的温度与反应器出口处的温度之间的差异)、循环体积流量、进料/循环料比例、反应器压力、如果存在冷却的话所循环的冷却剂的量、第一反应单元的排放物中的产物的量,以及它们的组合。调节这些参数的适当措施是本领域技术人员熟悉的。在一个特别优选的实施方案中,在本发明的上下文中,被控制以限制第一反应单元的并联反应器(一个或多个)中的转化率的参数优选选自供应到至少一个环管反应器的进料的量(新鲜进料和再循环料的总量)、待氢化的对苯二甲酸二烷基酯的量、进料/循环料比例,以及它们的组合。这是特别有利的,因为可以显著提高反应产量,这意味着可以在更短的时间内形成更多的产物,同时形成少量的副产物。

[0012] 关于调节第一反应单元的排放物中的产物的量作为调节反应转化率的一种方式:限制反应转化率也可以仅仅通过将使用的一部分进料绕过第一反应单元(即不通过该反应单元的反应器(一个或多个)并且不被氢化)通过计算来产生。然后将绕过第一反应单元的那部分进料与第一反应单元的反应排放物混合,从而控制第一反应单元的排放物中的产物的量,并引导至具有以直通方式操作的反应器(一个或多个)的第二反应单元。供应到第二反应单元的物流然后具有相当于第一反应单元的反应排放物的组成的组成,其中已经得到在85至93%、优选88或92%范围内的反应转化率。这可以通过绕过第一反应单元的进料量非常简单地控制。在该实施方案中,因此仅设计了第一反应单元中的所需转化率。第一反应单元中的真实反应转化率可以(显著)更高,并且通过添加进料人为地降低。

[0013] 根据本发明的方法原则上可以分批或连续进行。根据本发明,它优选是连续过程。尽管限制了第一反应单元中的反应转化率,但根据本发明的方法实现了大于或等于99.7%、优选大于或等于99.8%的基于整个氢化单元的总转化率。氢化单元后的环氢化工艺产物中的副产物的量优选小于1.3重量%、特别优选小于1.2重量%。

[0014] 根据本发明,具有C3-至C16-烷基的对苯二甲酸二烷基酯用于环氢化。烷基长度的选择不那么关键并且不应该对本领域技术人员造成任何问题。然而,优选的是两个烷基具有相同的链长。所使用的对苯二甲酸二烷基酯优选为具有C4-至C11-烷基的对苯二甲酸二

烷基酯,进一步优选具有C4-至C10-烷基的对苯二甲酸二烷基酯,进一步优选具有C5-至C9-烷基的对苯二甲酸二烷基酯,特别优选具有C8-或C9-烷基的对苯二甲酸二烷基酯。所使用的对苯二甲酸二烷基酯特别优选对苯二甲酸二乙基己酯或对苯二甲酸二异壬酯。

[0015] 用于环氢化的对苯二甲酸二烷基酯可以通过对苯二甲酸的酯(例如对苯二甲酸二甲酯)与合适的醇的酯交换,或通过对苯二甲酸与合适的醇的酯化来制备。所使用的醇的链长对应于在所形成的酯中的链长。

[0016] 根据本发明,非均相氢化催化剂通常用于根据本发明的方法中用于对苯二甲酸二烷基酯或芳族羧酸酯的环氢化。这些可以是包含载体材料的催化剂,或无载体催化剂(没有载体材料),例如Raney镍。在氢化单元的至少两个反应器中用于环氢化的非均相氢化催化剂包含载体材料上的至少一种过渡金属或由载体材料上的至少一种过渡金属组成。合适的催化剂也是本领域技术人员熟悉的并且可以在例如WO 03/103830 A1中找到。

[0017] 非均相氢化催化剂的过渡金属优选为选自元素周期表第8族(铁族)的金属,优选选自铁、钌、钴、镍、铑、铂、钯或它们的混合物。钌是用于所用催化剂的本发明中特别优选的过渡金属。非均相氢化催化剂中的过渡金属含量优选在0.1重量%至10重量%的范围内,特别优选在0.2重量%至5重量%的范围内,尤其是在0.5重量%至3重量%的范围内。如果钌用作过渡金属,钌含量(按金属计算)优选在0.1至10重量%的范围内,尤其是在0.2至5重量%的范围内,非常特别在0.5重量%至3重量%的范围内。

[0018] 载体材料(非均相氢化催化剂的过渡金属存在于其上)优选选自活性炭、碳化硅、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸盐、沸石、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌或它们的混合物。优选的载体材料是氧化铝、二氧化硅、二氧化钛及它们的混合物,特别优选二氧化钛和氧化铝。另外,这些载体材料可以包含碱金属、碱土金属和/或硫组分。

[0019] 两个反应单元的反应器中的非均相氢化催化剂可以具有相同或不同的过渡金属和载体材料组成。至少两种非均相氢化催化剂优选具有相同的组成,即它们包含相同的过渡金属和相同的载体材料,其中过渡金属含量,优选钌含量可以不同。

[0020] 根据本发明,环氢化优选在液相中进行。环氢化可以用均相氢化催化剂或以悬浮或块状形式布置在固定床中的非均相氢化催化剂来进行。在根据本发明的方法中,优选固定床中的非均相催化剂上的连续环氢化,其中反应混合物在反应条件下主要为液态。优选以液/气混合相操作反应器(一个或多个),例如作为可以完全或部分溢流的滴流床反应器(一个或多个)。

[0021] 可以选择各种工艺变体用于环氢化。它可以在一个或多个阶段中绝热或多变地进行。在后一种情况下,所有反应器,合适地,管式反应器,可以绝热或多变地操作,或者一个或多个反应器绝热操作而其他反应器多变地操作。

[0022] 根据本发明的环氢化可以在三相反应器中在液/气混合相中或在液相中并流中进行,其中氢化气体以本身已知的方式引入液体反应物/产物流中。为了均匀的液体分布、改进的反应热去除和高时空产率,反应器优选在15-120,尤其是25-80m³/m²的空反应器横截面/小时的高液体负荷下操作。当反应器以直通方式操作时,比液时空速(LHSV)可呈现介于0.1和10h⁻¹之间的值。

[0023] 在一个优选的实施方案中,用于环氢化的方法可以在不存在溶剂或优选在存在溶剂的情况下进行。所使用的溶剂可以是与反应物和产物形成均相溶液、在氢化条件下呈惰

性并且可以容易地从产物中除去的所有液体。

[0024] 例如,可以使用以下物质作为溶剂:直链或环状醚,诸如四氢呋喃或二噁烷,以及其中烷基具有1至13个碳原子的脂肪醇。优选可使用的醇或醇混合物是例如异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、2-乙基己醇、壬醇、工业级壬醇混合物、癸醇、工业级癸醇混合物、十三醇。

[0025] 当使用醇作为溶剂时,使用会在产品水解中形成的醇或醇混合物可能是合适的。这排除了通过酯交换形成副产物。进一步优选的溶剂是氢化产物,这里是环氢化的对苯二甲酸二烷基酯本身。

[0026] 环氢化可在3至300巴、优选20至200巴的压力范围内进行。氢化温度优选在50℃至250℃的范围内,尤其是在60℃至200℃的范围内。

[0027] 所使用的氢化气体可以是任何所需的不含有害量的催化剂毒物(例如一氧化碳或硫化氢)的含氢气体混合物。除了氢气,例如CO₂、氮气或甲烷也可以存在于氢化气体中。优选使用纯度大于95%,尤其是大于98%的氢气。

[0028] 下面通过实施例来阐明本发明。这些实施例公开了示例性实施方案并且不应被视为限制性的。

具体实施方式

[0029] 实施例

[0030] 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和对苯二甲酸二异壬酯(DINT)的氢化实验在由环管反应器和以直通方式操作的反应器组成的氢化单元中进行,如下所述:

[0031] DINT或DINP的环氢化在循环操作模式的管式反应器中进行,该管式反应器与直通模式的第二管式反应器相连。在管式反应器的滴流床中存在液相(DINT或DINP和氢化产物)和气相(氢气)的并流流动。市售的钌催化剂(Specialyst® 102:在TiO₂载体上的1%Ru, Evonik Operations GmbH)在两个反应器中用作氢化催化剂。这用于具有40mm内径和479mm长度的循环操作的管式反应器和具有20mm内径和1076mm长度的第二反应器。环氢化中使用的DINT或DINP的进料速率根据实验在约180-800g/h之间变化;循环流总是80l/h。在反应期间改变进料速率从而影响反应转化率。氢气水平通过废气流速为0.5l/h的恒定废气模式处于闭环控制下。实验分别在100巴的系统压力和105℃的管式反应器温度下在环管反应器中和在110℃下在第二反应器中进行。通过气相色谱法(GC)分析来自氢化单元的排放物的副产物的存在和量。结果如下表1所示:

反 应 物	温度/ ℃	进料速 率 g/h	环管反应器 中的转化率 /%	总转化率(最后 一个反应器之 后)/%	最后一个反应器之后 的副产物的量/重量%
[0032] DINT	105	246	95.1	> 99.8	1.49
DINT	105	397	91.0	> 99.8	1.11
DINT	105	429	90.0	> 99.8	1.02
DINP	105	427	94.9	> 99.8	0.49
DINP	105	792	90.1	> 99.8	0.43

[0033] 在对苯二甲酸酯的环氢化中,可以看出,通过限制第一个反应器的转化率,可以显著降低最后一个反应器后的副产物的量。相反,在相应的邻苯二甲酸酯的情况下,这种变化

是极小的。在此限制对苯二甲酸酯的转化率具有进一步的优点,即可以显著提高进料速率。因此,可以生产更多更高纯度的环氢化产物,从而提高该方法的经济效率。