



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102256925 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 200980150535. 4

C07C 69/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 15

C07C 69/80 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08171800. 9 2008. 12. 16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/067178 2009. 12. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/076193 DE 2010. 07. 08

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 K·弗里泽 W·迪斯特多尔夫

J·彼得斯 G·戈尔菲耶尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 67/58 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 1945359 A1, 1971. 03. 11, 全文.

DE 2330435 A1, 1975. 01. 23, 全文.

US 6310235 B1, 2001. 10. 30, 全文.

CN 101184721 A, 2008. 05. 21, 全文.

CN 1675162 A, 2005. 09. 28, 全文.

审查员 赵愈林

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

再生粗酯的方法

(57) 摘要

本法明涉及一种再生通过金属酯化催化剂催化的酯化反应的粗酯的方法,所述方法包括 a) 将粗酯与含水碱在大于 100℃ 的温度 T 及等于或大于温度 T 下水蒸气压的压力 p 下混合, b) 将酯基混合物减压并蒸除水, c) 将所得液相与水混合形成油包水乳液, d) 将水从所述乳液中蒸出, 和 e) 过滤酯。所述方法导致酯具有低酸值且固体催化剂残余物以易过滤形式产生。

1. 一种后处理通过选自钛、锆、锡、铝和锌的醇盐、羧酸盐和螯合化合物的金属酯化催化剂催化的酯化反应的粗酯的方法,其中:

a) 将粗酯与含水碱在大于 100°C 的温度 T 及等于或大于温度 T 下水蒸气压的压力 p 下混合,

b) 将酯基混合物减压并蒸除水,

c) 将所得液相与水混合形成油包水乳液,

d) 将水从乳液中蒸出,和

e) 过滤酯。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 a) 通过将含水碱喷入粗酯料流中并引导混合料流通过静态混合器而连续进行。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中将酯基混合物在压力 p 下保持 15 秒至 10 分钟。

4. 根据权利要求 2 的方法,其中将酯基混合物在压力 p 下保持 15 秒至 10 分钟。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中使用含水碱基于粗酯的酸值引入 100-300% 中和当量。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述含水碱为碱金属氢氧化物水溶液。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述含水碱的浓度为 0.5-25 重量 %。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 b) 中将酯基混合物减压至小于 800 毫巴的压力。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 b) 中获得的液相在 5 分钟至 1 小时的停留时间内机械移动。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 c) 中液相基于 1kg 粗酯与 10-60g 水混合。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 d) 中在 60°C 至小于 100°C 的温度及小于 500 毫巴的压力下蒸除水。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 e) 中不使用助滤剂。

13. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 a) 之前从粗酯中除去大部分未转化的醇。

14. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述酯化反应包括选自具有至少 5 个碳原子的脂族单羧酸、脂族 C₄-C₁₀ 二羧酸、芳族单羧酸、芳族二羧酸、芳族三羧酸、芳族四羧酸的羧酸和 / 或其酸酐的转化。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述酯化反应包括选自 C₄-C₁₃ 醇、亚烷基二醇单醚、聚亚烷基二醇单醚的醇及其混合物的转化。

再生粗酯的方法

[0001] 本申请涉及一种后处理通过金属酯化催化剂催化的酯化反应的粗酯的方法。

[0002] 发现邻苯二甲酸、己二酸、癸二酸或马来酸的酯广泛用于涂料用树脂中,用作漆组分以及尤其用作聚合物用增塑剂。

[0003] 已知羧酸酯可以通过使羧酸和醇反应制备。该反应可以自动催化或例如借助于布朗斯特酸和路易斯酸催化进行。在很多情况下,将金属化合物如钛、锆、锡、锌和铝的醇盐、羧酸盐和螯合化合物用作催化剂。

[0004] 尽管这些金属催化剂的催化性能是令人满意的,但从酯化产物中除去催化剂残余物存在难度。为了纯化,通常首先将粗酯与碱金属氢氧化物混合以除去未转化或未完全转化的酸(部分酯),并且将游离醇通过蒸气蒸馏除去。在简单真空蒸馏干燥产物后,然后将催化剂残余物通过过滤除去。因为催化剂残余物通常为粘糊的、凝胶状粘稠物,过滤通常可仅借助过滤剂如活性炭、木粉或硅藻土进行。然而,该过滤仍然具有严重缺点:需要长过滤时间且因为大量产物保留在滤饼中而使酯的收率下降。

[0005] DE 194 53 59 公开了一种后处理粗增塑剂的方法,其具有如下连续步骤:(i) 将在粗增塑剂中的残余酸用碱性物质(例如 25%氢氧化钠溶液)中和;(ii) 将粗增塑剂中的游离醇借助于蒸气蒸馏除去;(iii) 在特殊压力下将产物冷却至低于水沸点的温度;(iv) 基于待后处理的产物加入至少 0.5 重量%水;(v) 在特殊压力下在低于水沸点的温度下将水和待后处理产物的混合物剧烈搅拌至少 15 分钟;(vi) 将加入的水通过真空蒸馏除去;(vii) 过滤增塑剂。

[0006] 当氢氧化钠溶液在特殊条件下加入时,由含水碱提供的大部分水立即蒸发,所以固体氢氧化钠沉淀出。固体氢氧化钠反应比溶解的 NaOH 显著更慢。另外,该沉淀导致管道和容器上有沉积物,其必然使清洗频繁。

[0007] DE 23 30 435 描述了一种后处理粗酯的方法,其中在减压下在 140-250°C 的温度下将粗酯同时用与碱金属或碱土金属氢氧化水溶液中和,并通过在减压下与水混合经历蒸气蒸馏,然后干燥并将形成的固体成分滤除。必须控制压力和水加入的速度使得加入的水快速蒸发。

[0008] 在加入的水立即蒸发的工艺条件下,固体碱金属或碱土金属氢氧化物可以沉淀出,其导致上述缺点。因为固体氢氧化物反应显著更慢,为了完全中和有时需要高度过量的碱。

[0009] EP 1 300 388 公开了制备羧酸酯的方法,其中在酯化反应后除去过量醇,并将由此所得的粗酯通过加入碱中和并且然后过滤。醇通过至少一次蒸气蒸馏除去且碱在蒸气蒸馏过程中加入。碱要喷入底部的反应混合物中。由于高温,水蒸发。由于计量加入碱的慢速度,副反应如酯的水解将最小化。然而,这具有长中和时间和/或低产量的缺陷。

[0010] US 5, 434, 294 描述了一种钛酸酯催化制备增塑剂酯的方法。产物用含水碱处理然后借助于助滤剂如漂白土、水滑石或硅酸镁过滤。

[0011] W097/11048 举例说明了混合的邻苯二甲酸酯的制备。邻苯二甲酸单酯与聚乙二醇单甲基醚的反应用四异丙基钛催化。反应结束后,滴加碳酸氢钠溶液。冷却后,加入 2%

水,挥发性化合物如水和溶剂在减压下蒸出并过滤混合物。

[0012] DE 197 21 347 公开了一种制备酯增塑剂的方法,其中首先使酸或酸酐与醇的混合物在 100-160°C 下一起反应并除去任意形成的水,反应在催化剂加入下并通过将温度升至 250°C 而进行完全,将反应混合物与碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液反应,然后除去过量醇,并将保留的粗酯干燥和过滤。碱的处理合适的话应立即跟随酯化步骤而不预先冷却反应混合物。

[0013] 本发明的目的是描述一种后处理粗酯混合物的方法,其以导致容易可再生的方式产生高产量低酸值的酯,并且其中固体催化剂残余物可以易滤除的形式获得。

[0014] 该目的通过后处理通过金属酯化催化剂催化的酯化反应的粗酯的方法实现,其中:

[0015] a) 将粗酯与含水碱在大于 100°C 的温度 T 及等于或大于温度 T 下水蒸气压的压力 p 下混合,

[0016] b) 将酯基混合物减压并蒸除水,

[0017] c) 将所得液相与水混合形成油包水乳液,

[0018] d) 将水从乳液中蒸出,和

[0019] e) 过滤酯。

[0020] 本发明的方法包括如下几个步骤:在压力下中和并且随后减压(步骤 a)和 b));再润湿团聚(步骤 c)和 d)) 和过滤(步骤 e))。

[0021] 该方法可以连续进行,在该情况下各个步骤在串联的连续装置中进行。可选地,该方法可以分批进行,在该情况下各个步骤在单个装置如搅拌器中连续进行。

[0022] 首选,酯化催化剂通过将如含水碱去活化并沉淀。同时,将酯化反应中未转化的酸或部分酸的酯转化成盐。已经发现足够快且完全的中和在含水碱在大于 100°C 的温度 T 及等于或大于温度 T 下水蒸气压的压力 p 下加入时实现。酯化反应后或除去过量醇之后出现的粗酯通常具有升高的温度。合适的话可以将其冷却,但仅至其温度仍然大于 100°C 的范围。将含水碱在水不自发蒸发的压力条件下加入。因此该碱可以溶解的液体形式完全用于中和反应。这加速了反应并允许全部转化。若含水碱在较低压力下加入,则水将蒸发并且溶解的碱将以固体形式沉淀出。如果有的话,固体碱可用于仅具有显著较低反应速度的中和。在本发明的方法中,可以减少所用碱的量,其也减少待除去固体的量。防止了容器壁或管道上的固体沉积物形成和管道阻塞。

[0023] 通常,粗酯具有 120-185°C 的温度 T。相应的水蒸气压 $p_{\text{蒸气}}$ 可以从下表或参考本领域技术人员的操作中获得。本领域技术人员注意的是溶剂的蒸气压受溶解的物质或混合情况影响。这些影响在本文中可以忽略。对本发明而言,重点在于纯水的蒸气压。

[0024] 表:水的蒸气压

[0025]

T [°C]	$p_{\text{蒸气}}$ [巴]
105	1.208
110	1.432

115	1.690
120	1.985
125	2.320

[0026]

130	2.700
135	3.128
140	3.613
145	4.154
150	4.758
160	6.179
170	7.917
180	10.026
190	12.549
200	15.547

[0027] 通常,步骤 a) 进行的压力 p 高于温度 T 下蒸气压 $p_{\text{蒸气}}$ 。压力 p 优选为至少 1.1 倍 $p_{\text{蒸气}}$, 尤其是至少 1.25 倍 $p_{\text{蒸气}}$ 。大于 25 巴的压力成本高且不易在工业上实现因此不优选。

[0028] 含水碱可以任意合适的方式加入。优选在粗酯的液面下加入。对此而言合适的实例为在容器底部或容器壁上提供的喷枪或喷嘴。混合物然后例如借助于搅拌器或循环泵剧烈混合。

[0029] 在连续操作的情况下,步骤 a) 合适的话通过将含水碱喷入粗酯料流中进行。为了在含水碱中均匀混合,将混合料流引导通过至少一个混合器。在此有用的混合器为动态混合器或静态混合器或其结合。优选静态混合器。就流动力学而言,静态混合器可以分为湍流和层流混合器。在湍流混合器的情况下,自由湍流生成混合体系 and 具有内部构件的那些都是有用的。合适的静态混合器包括多通量混合器、螺旋混合器、涡流混合器、框式混合器、Sulzer SMX 混合器、Sulzer SMV 混合器和 Kenic 混合器。在合适的实施方案中,静态混合器为具有横截面变窄隔膜的管。压力跳跃超过隔膜产生导致充分混合的湍流。

[0030] 加入含水碱的量使得其足够用于粗酯的酸组分的完全中和。在操作中,使用较多或较少过量的碱。粗酯的酸组分的总量通过酸值 (mg KOH/g) 适当计算。优选使用含水碱基于粗酯的酸值引入 100-300% 中和当量,尤其是 130-220% 中和当量。中和当量理解为意指可以结合与 1mg KOH 相同数量质子的碱量。也就是说使用过量高达 200%, 优选 30-120% 的碱。

[0031] 有用的含水碱包括碱金属和碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐溶液。通常优选碱金属氢氧化物水溶液。特别优选氢氧化钠水溶液因为其易于获得。

[0032] 含水碱的浓度本身并不重要,但是当使用浓碱溶液时酯可在碱引入位置水解。另一方面,含水碱的浓度不应该太低,因为在下一步中由含水碱引入的水必须除去。因此优选中等至低浓度的含水碱,例如浓度为 0.5-25 重量%,尤其是 1-10 重量%的那些。特别优选浓度为 1-5 重量%的氢氧化钠水溶液。

[0033] 酯基混合物在压力 p 下保持例如 15 秒至 10 分钟,优选 30 秒至 5 分钟的停留时间。在连续的工艺状态下,混合物在停留时间期间例如通过混合区。

[0034] 在下一步中,例如将酯基混合物减压至低于 800 毫巴,尤其是低于 250 毫巴如 50-150 毫巴的压力。这样,由含水碱引入的水可以不过度热压粗酯而除去。因为减压,混合物分离成液相和气相。将气相排出再次除去由含水碱引入的水。除了由含水碱引入的水之外,该处理通常还蒸出一部分残余的醇。包含水和醇的蒸气可以收集并冷凝和丢弃或再使用。

[0035] 再减压后,液相通常具有 130-200°C 的温度。对此而言,若需要则可以加热液相。

[0036] 减压装置的类型并不重要。例如,混合物可以在其中进行液相进一步处理的搅拌罐中减压。

[0037] 为完全蒸出水,优选在减压下在例如 5 分钟至 1 小时,尤其是 10-40 分钟的停留时间机械移动减压中所得液相。对此而言合适的搅拌器为各种设计例如交叉杆搅拌器。

[0038] 步骤 b) 后,主要包含催化剂分解产物和未转化酸或部分多元酸酯的盐的沉淀固体以细微分散难以过滤的形式存在。因此本发明的方法提出了其中将微粒团聚成较大、易除去颗粒的方法。

[0039] 为此,液相与水混合形成油包水乳液。水作为分散相以小液滴形式分布在液态有机相中。固体微粒迁移至水滴和周围有机相的界面。在随后水的蒸发中,微粒团聚并形成粗的易除去颗粒。

[0040] 为了形成分离水相,加入的水量必须大于相应有机相中水的溶解度。有机相中的水溶解度取决于包括未转化的醇含量在内的因素,因为醇用作增溶剂。醇含量越高,步骤 c) 中待加入的水越多。通常在 1-3 重量%残余醇含量的情况下,基于 1kg 粗酯 10-60g,优选 20-40g 水量是合适的。

[0041] 水相用合适的搅拌器或均化器分成小液滴。所得水滴优选具有小于 1000um 的粒度。具有高比搅拌输出的合适的搅拌器例如为盘式搅拌器。可选地,尤其连续的工艺状态情况下,可以使用将水通过分散阀直接加入粗酯料流中的混合喷嘴。

[0042] 步骤 c) 合适的话在大约标准压力下进行。

[0043] 在下一步中,将水从如此获得的乳液中再次蒸出。优选避免泡核沸腾。为此,可将乳液引导通过蒸发器,例如降膜蒸发器。可选地,乳液可以在减压下机械移动,例如搅拌。搅拌合适的话在相对低剪切条件下进行。过量输入剪切能可将静止 - 不稳定团聚的固体催化剂残余物再次分成不希望的微粒。优选水的蒸出在 60°C 至低于 100°C 的温度和低于 500 毫巴的压力下进行。需要的话,水可以在连续搅拌容器中几个步骤中蒸出,在该情况下在第二步或下一步中采用比前一步较低的压力和 / 或较高的温度。从搅拌装置中转移至下游搅拌装置优选在相对低剪切条件下进行,例如通过自由溢出且不通过泵转移。除乳化水之外,

部分残余的水通常也在该处理过程中蒸出。包含水和醇的蒸气可以收集和冷凝,并丢弃或再使用。

[0044] 在该处理后,固体以易可过滤形式存在;无微粒通过过滤。不需要使用助滤剂;不优选使用它们。对酯的过滤而言,所有合适的过滤器均合适,例如箱式压滤机、带式过滤器、筒式过滤器或盘式过滤器。对连续工艺状态而言,尤其合适的是具有离心抛弃滤饼的盘式过滤器。将除去的固体抛弃。

[0045] 过滤后,酯可以经历各种后处理,例如汽提等。

[0046] 用于本发明方法的粗酯来自常规酯化方法。该方法为本领域技术人员已知并描述于很多公开专利中。在这些方法中,使至少一种羧酸和/或羧酸酐与醇或醇混合物反应。在很多情况下,醇在反应中同时用作反应中形成的水的共沸剂,因此使用过量。优选在步骤 a) 之前从粗酯中除去仍然存在于此的大部分未转化的醇。用于步骤 a) 中的粗酯的醇含量通常小于 5 重量%,例如 1-3 重量%。

[0047] 在酯化方法中,所用酸组分为羧酸和/或羧酸酐。在多元羧酸的情况下,其也可以使用部分酸酐化的化合物。类似地可以使用羧酸和酸酐的混合物。酸可以为脂族包括碳环、杂环、饱和或不饱和的和芳族包括杂芳族。

[0048] 合适的羧酸包括具有至少 5 个碳原子,尤其是 5-20 个碳原子的脂族一元酸,例如正戊酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-乙基丁酸、正庚酸、异庚酸、2-甲基己酸、环己烷甲酸、正辛酸、2-乙基己酸、异辛酸、正壬酸、2-甲基辛酸、异壬酸、正癸酸、异癸酸、2-甲基十一烷酸、异十一烷酸、三环癸烷甲酸和异十三烷酸。

[0049] 另外合适的有脂族 C_4 - C_{10} 二羧酸或其酸酐,例如为马来酸、富马酸、马来酸酐、琥珀酸、琥珀酸酐、己二酸、辛二酸、三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十三烷二酸。碳环化合物的实例为:六氢邻苯二甲酸酐(环己烷-1,2-二甲酸酐)、六氢邻苯二甲酸(环己烷-1,2-二甲酸)、环己烷-1,4-二甲酸、环己-4-烯-1,2-二甲酸、环己烯-1,2-二甲酸酐、4-甲基环己烷-1,2-二甲酸、4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐、4-甲基环己-4-烯-1,2-二甲酸、4-甲基环己-4-烯-1,2-二甲酸酐。

[0050] 合适的芳族二羧酸或其酸酐实例为:邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、或萘二甲酸及其酸酐。

[0051] 合适的芳族三羧酸或其酸酐实例为偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯三甲酸;合适的芳族四羧酸或其酸酐实例为均苯四甲酸和均苯四甲酸酐。

[0052] 特别优选使用邻苯二甲酸酐或己二酸作为羧酸组分。

[0053] 优选使用具有 4-13 个碳原子的支化或线性的醇。该醇为一元醇且可以为仲醇或伯醇。

[0054] 所用醇可以来自各种来源。合适的原料例如为脂肪醇、来自铝醇合成法的醇、或通过氢化饱和或不饱和醛获得的醇或醇混合物,尤其是其合成包括加氢甲酰基化步骤的那些。

[0055] 用于酯化方法的醇例如为正丁醇、异丁醇、正辛-1-醇、正辛-2-醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇或通过加氢甲酰化或羟醛缩合并随后氢化制备的十三醇。醇可用作纯化合物、异构化合物的混合物或具有不同碳数的化合物的混合物。例如可以使用 C_9 / C_{11} 醇混合物。

[0056] 优选的起始醇为异构辛醇、壬醇或十三烷醇的混合物,十三烷醇可由相应丁烯低

聚物,特别是线性丁烯的低聚物通过加氢甲酰基化并随后氢化而得到。丁烯低聚物的制备原则上可通过三种方法进行。酸催化低聚,其中工业上例如使用在载体上的沸石或磷酸,得到最大支化的低聚物。在使用线性丁烯的情况下,例如形成 C₈ 馏分,其基本上由二甲基己烯形成 (W092、13818)。同样广泛实施的方法为用可溶性 Ni 配合物低聚,已知为 DIMERSOL 法 (B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, 第 261-263 页, Verlag Chemie 1996)。此外,低聚在固定床镍催化剂上实施,例如 OCTOL 法 (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65(2. 第 1 节), 第 31-33 页)。

[0057] 本发明酯化非常特别优选的原料为异构辛醇混合物或异构十三烷醇混合物,其通过用 Octol 法低聚线性丁烯至 C₈ 烯烃和 C₁₂ 烯烃并随后加氢甲酰基化和氢化而制备。

[0058] 另外合适的有亚烷基二醇单醚,尤其是乙二醇单醚,例如乙二醇单 C₁-C₁₈ 醚如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇单丁醚 (2-丁氧基乙醇) 及其混合物;还有聚亚烷基二醇单醚,特别是聚乙二醇单醚如聚乙二醇单甲醚。

[0059] 特别优选的醇有 2-乙基己醇、2-丙基庚醇、异辛醇异构体混合物、癸醇异构体混合物和 C₉/C₁₁ 醇混合物,以及乙二醇单丁醚。

[0060] 酯化催化剂合适选自钛、锆、锡、铝和锌的醇盐、羧酸盐和螯合化合物。合适的酯化催化剂为钛酸四烷基酯如钛酸四甲基酯、钛酸四乙基酯、钛酸四正丙基酯、钛酸四异丙基酯、钛酸四正丁基酯、钛酸四异丁基酯、钛酸四仲丁基酯、钛酸四辛基酯、钛酸四 (2-乙基己基) 酯;钛酸二烷基酯 ((RO)₂TiO₂, 其中 R 例如为异丙基、正丁基、异丁基) 如钛酸异丙基正丁基酯;乙酰丙酮钛螯合物如二异丙氧基二 (乙酰丙酮) 钛酸酯、二异丙氧基二 (乙基乙酰丙酮) 钛酸酯、二正丁基二 (乙酰丙酮) 钛酸酯、二正丁基二 (乙基乙酰丙酮) 钛酸酯、三异丙氧基二 (乙酰丙酮) 钛酸酯;四烷醇锆如四乙醇锆、四丁醇锆、四辛酸锆、四丙醇锆;羧酸锆如二乙酸锆;乙酰丙酮锆螯合物如四 (乙酰丙酮) 锆、乙酰丙酮三丁氧基锆、二 (乙酰丙酮) 二丁氧基锆;三烷醇铝如三异丙醇铝、三丁醇铝;乙酰丙酮铝螯合物如三 (乙酰丙酮) 铝和三 (乙基乙酰丙酮) 铝。特别是使用钛酸异丙基正丁基酯、原钛酸四异丙基酯或原钛酸四丁基酯。

[0061] 催化剂浓度基于反应混合物通常为 0.005-1.0 重量%,尤其是 0.01-0.3 重量%。

[0062] 用作共沸剂的待转化醇可以化学计量过量,优选以化学计量术语所需量的 30-200%,更优选 50-100% 的化学计量过量使用。

[0063] 由多元羧酸如邻苯二甲酸、己二酸、癸二酸、马来酸和醇如此制备的酯广泛用于涂料用树脂中,用作漆组分以及尤其用作聚合物用增塑剂。可通过本发明方法后处理的具体酯有 PVC 用增塑剂,如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯和邻苯二甲酸二丙基庚基酯;例如用于聚乙烯醇缩丁醛中的增塑剂,如己二酸二丁基乙二醇酯、壬二酸二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二 (2-乙基己基) 酯和癸二酸二辛酯,以及邻苯二甲酸二丁基乙二醇酯。

[0064] 本发明通过附图和下述实施例详细说明。

[0065] 图 1 显示适用于实施本发明方法的装置。管线 1 用于引入温度例如为约 150°C 且压力为 10 巴的粗酯混合物。管线 2 用于将含水碱,例如氢氧化钠或氢氧化钾水溶液计量加入酯料流中。使混合物通过静态混合器 (未显示) 以将含水碱均匀混入粗酯料流中。为了防止水蒸发,管线中压力保持在当前温度下水蒸气压以上。阀 3 上游混合区中的停留时间

例如为 1-2 分钟。阀 3 然后用于将粗酯料流减压至搅拌槽 4 中。搅拌槽 4 中获得的蒸气经由管线 5 除去并可冷凝和收集。

[0066] 粗酯混合物经由泵 6 和换热器 7 转移至搅拌槽 8 中。管线 9 用于加水。在罐 8 中的压力和温度条件下（例如 80℃，标准压力），加入的水不会立即蒸发而是通过搅拌作为分散相以小液滴形式分布在酯混合物中。搅拌器具有高比搅拌器输出且例如为盘式搅拌器。

[0067] 乳液经由管线 10 进入搅拌罐 11 并经由管线 12 进入搅拌罐 13 中。在搅拌罐 11 和 13 中，在存在的压力和温度条件下（例如罐 11 中 80℃和 100 毫巴，罐 13 中 80℃和 50 毫巴）蒸出水和任意游离的醇并经由取出器 14 和 15 分别除去。在罐 13 的出口处，催化剂残余物以易过滤固体形式存在于酯中。酯可经由泵 16 供入过滤装置中（未显示），其中过滤出固体。

实施例

[0068] 实施例 1

[0069] 连续后处理酸值为 0.2mg KOH/g 且醇含量为 2.4 重量%的 6500g/h 粗邻苯二甲酸二异壬酯料流 (DINP)。

[0070] 将温度为约 145℃的 DINP 料流在 6 巴的压力下与 174g/h 1%氢氧化钠水溶液（对应 90%过量，基于粗酯的酸值）混合。混合料流经过混合区；在混合区中的停留时间为约 1 分钟。然后在第一搅拌容器中将料流减压至约 100 毫巴。在第一搅拌容器中的停留时间为约 0.5 小时，在此期间用 3 水平交叉杆搅拌器在 160℃下搅拌混合物。

[0071] 通过泵送将混合物转移至第二搅拌容器中并在相同时间下冷却至约 80℃。第二搅拌容器中的压力为环境压力。加入 130g/h 水（对应 2 重量%，基于粗酯料流）。在第二搅拌容器中的停留时间为约 0.5 小时，在此期间用盘式搅拌器（比功率输入：3W/l）剧烈混合。

[0072] 在 80℃下将乳液转移至第三搅拌容器中。在第三搅拌容器中，压力位约 100 毫巴。第三搅拌容器中的停留时间为约 1 小时，在此期间用具有低搅拌器输出（少于 0.1W/l）的 3 水平交叉杆搅拌器搅拌混合物。取出包含水和醇的蒸气。

[0073] 收集产物并经由储存容器供入负压过滤器中并通过孔径为 10 μm 的聚四氟乙烯织物过滤。

[0074] 这样得到酸值为 0.01mg KOH/g、醇含量为 1.3 重量%且水含量为 0.04 重量%的完全不含催化剂残余物的纯净产物。汽提料流将醇含量减少至 0.01 重量%。

[0075] 对比例

[0076] 重复前述实施例，不同之处在于使粗酯直接通入第一搅拌容器中且同样将氢氧化钠水溶液计量加入第一搅拌容器中。

[0077] 这样得到酸值为 0.08mg KOH/g 的产物。与实施例 1 相比，该产物具有较高的滤阻。

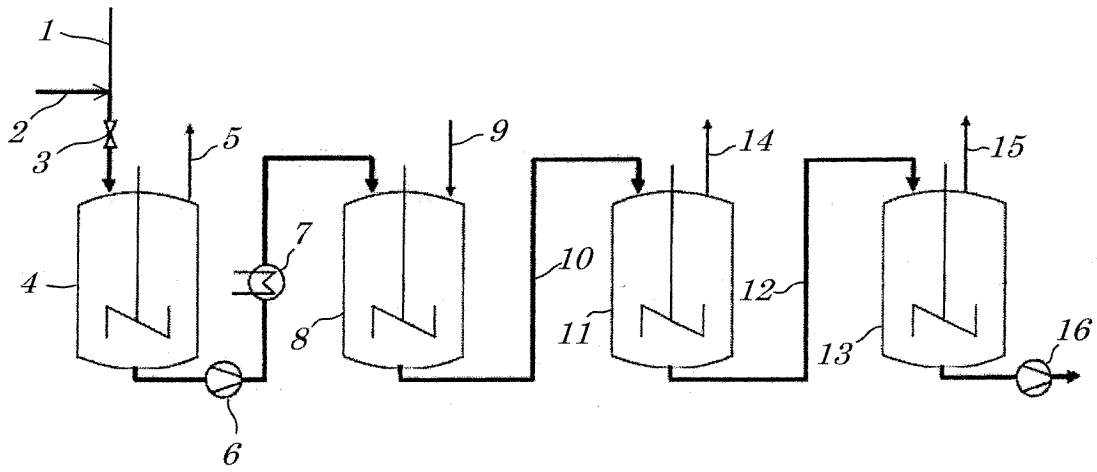


图 1