



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월08일
(11) 등록번호 10-1733814
(24) 등록일자 2017년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/08 (2006.01) B01D 19/00 (2006.01)
B01D 3/36 (2006.01) B01D 3/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7016502
(22) 출원일자(국제) 2009년12월15일
심사청구일자 2014년12월10일
(85) 번역문제출일자 2011년07월15일
(65) 공개번호 10-2011-0101206
(43) 공개일자 2011년09월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/067179
(87) 국제공개번호 WO 2010/076194
국제공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
08171795.1 2008년12월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020019412 A*
KR1020040047563 A*
JP8013784 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
페터스, 자렌
독일 68163 만하임 발트파크 32
디스텔도르프, 발터
독일 67157 바첸하임 포르투기저 베크 17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 알콜 증기를 사용하는 스트립핑에 의한 카르복실산 에스테르의 제조

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 반응기를 갖는 반응계 중에서 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물 및 알콜을 포함하는 반응 혼합물의 반응에 의해 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 반응의 물을 배출 증기와 함께 알콜/물 공비혼합물로서 증류 제거한다. 또한, 반응 혼합물을 과열된 알콜 증기로 처리한다. 방법은 낮은 산가를 갖는 에스테르의 제조를 가능하게 한다.

(72) 발명자

프리제, 카트린

독일 68199 만하임 니벨룽겐링 40

샤이퍼, 토마스

독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

베이, 올리버

독일 67150 니테르키르첸 부첸베크 6

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 교반 탱크 반응기를 포함하는 반응계에서 티탄, 지르코늄, 주석, 알루미늄 및 아연의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트 화합물 중으로부터 선택되는 에스테르화 촉매의 존재 하에, 카르복실산 및 카르복실산 무수물 중 하나 이상 및 알코올을 포함하는 반응 혼합물의 반응에 의해 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법이며, 반응의 물을 알코올-물 공비혼합물로서 증기 상태로 증류 제거하고, 하나 이상의 반응기로부터의 알코올-물 공비혼합물로서 증류 제거된 증기를 적어도 부분적으로 응축시키고, 응축물을 수성 상 및 알코올 상으로 분리하고, 알코올 상을 적어도 부분적으로 반응계로 재순환시키고, 여기서 반응 혼합물을 열역학적으로 규정된 이슬점보다 20℃ 이상 높은 온도를 갖는 과열된 알코올 증기로 처리하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알코올 증기를 액체 반응 혼합물의 표면 아래에 도입하고, 알코올 증기를 반응 혼합물을 통하여 버블링하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 알코올 증기의 도입부 아래의 반응기 영역의 반응 혼합물과 알코올 증기의 도입부 위의 반응기 영역의 반응 혼합물이 교환되도록 반응 혼합물을 혼합하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 반응계가 다수의 반응기의 캐스케이드를 포함하고, 알코올 증기를 하나 초과된 반응기의 반응 혼합물에 도입하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응계가 다수의 반응기의 캐스케이드를 포함하고, 알코올 증기를 적어도 최종 반응기의 반응 혼합물에 도입하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 적어도 최종 반응기로부터 알코올-물 공비혼합물로서 증류 제거된 증기를 수집하고, 하나 이상의 이전 반응기의 반응 혼합물에 증기 형태로 도입하는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올 상을 칼럼을 통해 반응계로 재순환시키며, 여기서 재순환된 알코올 상을 알코올-물 공비혼합물로서 증류 제거된 증기의 적어도 일부에 대해 역류로 이송시키는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 반응계가 다수의 반응기의 캐스케이드를 포함하고, 알코올 상을 캐스케이드의 제1 반응기로 재순환시키는, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실산이 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노카르복실산, 지방족 C₄-C₁₀-디카르복실산, 방향족 모노카르복실산, 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 방향족 테트라카르복실산 및 그의 무수물 중으로부터 선택되는 것인, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올이 C₄-C₁₃-알코올, 알킬렌 글리콜 모노에테르, 폴리알킬렌 글리콜

모노에테르 및 그의 혼합물 중으로부터 선택되는 것인, 카르복실산 에스테르를 제조하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물 및 알콜을 포함하는 반응 혼합물의 반응에 의한 카르복실산 에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프탈산, 아디프산, 세바스산 또는 말레산의 에스테르는 표면 코팅 수지에서, 페인트의 성분으로서, 특히 플라스틱을 위한 가소제로서 폭넓게 사용된다.

[0003] 카르복실산 에스테르가 카르복실산을 알콜과 반응시킴으로써 제조될 수 있다는 것은 공지되어 있다. 이 반응은 예를 들어 촉매로서의 브룬스테드 또는 루이스 산의 존재 하에, 자가촉매적으로 또는 촉매적으로 수행될 수 있다. 촉매작용의 유형에 상관없이, 출발 물질 (카르복실산 및 알콜) 및 생성물 (에스테르 및 물) 사이에는 온도-의존성 평형이 항상 존재한다.

[0004] 알콜과 내부 카르복실산 무수물의 반응은 2단계로 진행된다: 일반적으로 모노에스테르를 형성하기 위한 무수물의 알콜분해는 빠르게 진행되어 완결된다. 반응의 물의 형성이 수반되는, 모노에스테르의 디에스테르로의 추가적 전환은 가역적이며, 천천히 진행된다. 이 제2 단계가 반응의 속도를 결정하는 단계이다.

[0005] 에스테르 (또는 다염기산의 경우 완전 에스테르)의 방향으로 평형을 이동시키기 위해, 반응의 물을 혼합물로부터 제거하는 공비첨가제를 사용하는 것이 통상적이다. 출발 물질 (알콜 또는 카르복실산) 중 하나가 형성된 에스테르보다 낮은 비점을 가지고 있고, 물과 공용 구간(miscibility gap)을 형성하는 경우, 출발 물질이 공비첨가제로서 사용될 수 있고 물을 분리한 후 혼합물로 재순환될 수 있다. 고급 지방족 카르복실산, 방향족 카르복실산 또는 이염기성 또는 다염기성 카르복실산의 에스테르화에서, 사용된 알콜은 일반적으로 공비첨가제이다. 사용된 알콜이 공비첨가제로서 작용하는 경우, 반응기로부터의 증기의 적어도 일부를 응축하고, 응축물을 에스테르화에 사용되는 알콜을 본질적으로 포함하는 유기 상 및 수성 상으로 분리하고, 유기 상의 적어도 일부를 반응기로 재순환시키는 것이 통상적이다.

[0006] EP-A 1 186 593에는 반응의 물을 알콜과 함께 공비 증류에 의해 제거하면서, 디카르복실산 또는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물을 알콜과 반응시키는 것에 의한 카르복실산 에스테르의 제조 방법이 기재되어 있다. 공비 증류에 의해 반응으로부터 제거된 액체의 양은 알콜에 의해 완전히 또는 부분적으로 대체된다.

[0007] 문헌 [Chemie-Ing.-Technik 41 (1969), No. 17, pp. 971-974, H. Suter]에는 교반 용기의 캐스케이드에서의 프탈산 에스테르의 연속 제조가 기재되어 있다.

[0008] 선행 기술은 반응의 물의 제거를 개선하기 위한 다양한 제안을 포함한다.

[0009] 이에 따라, EP 680 463 B1에는 산 또는 산 무수물을 모노알콜 또는 폴리히드록시 화합물을 사용하여 에스테르화하기 위한 방법이 기재되어 있으며, 여기서 반응 혼합물은 비등되도록 가열되고 물은 증기로 제거되고 반응 혼합물은 분 당 반응 혼합물의 2.5 부피 이상이 내부로 순환시키도록 지속적으로 혼합된다. 언급된 조건 하의 혼합은 전환도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.

[0010] EP-A 835 860은 산 또는 산 무수물의 알콜과의 에스테르화를 위한 반응 혼합물로부터 물을 반응 혼합물의 비점에서 분리하기 위한 방법에 관한 것이며, 첫째로 최저-비등 출발 물질이 아화학량론적 양으로 사용되고, 주로 물 및 최저-비등 성분으로 이루어진 생성된 증기 혼합물이 막을 넘어서 탈수되고, 탈수된 증기 혼합물이 반응 혼합물로 재순환되고 최저-비등 출발 물질의 추가적 양이 반응의 과정 동안 반응 혼합물에 첨가된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명의 목적은 반응의 물의 제거를 개선하기 위한 대안적인 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 특정 목적은 낮은 산가를 갖는 에스테르의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 상기 목적은 하나 이상의 반응기를 포함하는 반응계 중에서 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물 및 알콜을 포함하는 반응 혼합물의 반응에 의해 카르복실산 에스테르를 제조하고, 이때 반응의 물은 증기와 함께 알콜-물 공비혼합물로서 증류 제거하고, 여기서 반응 혼합물은 과열된 알콜 증기로 처리하는 방법에 의해 달성된다.

[0013] 과열된 알콜 증기는 작동 압력에서 열역학적으로 규정된 이슬점 초과 온도 갖는다. 알콜 증기로서, 반응 혼합물의 알콜 성분인 알콜의 가스 형태를 사용한다. 알콜 증기의 온도는 바람직하게는 이슬점보다 20℃ 이상 높다.

[0014] 반응 혼합물은 유리하게는 액체 반응 혼합물과 알콜 증기 사이에 큰 교환구역이 생성되게 하는 방식으로, 바람직하게는 난류 조건 하에 알콜 증기로 처리된다. 반응 동안 알콜 증기로의 처리는 스트리핑 효과가 있으며, 반응의 물의 제거를 완료한다. 알콜 증기는 또한 에너지를 반응계에 도입하고; 반응기 벽을 통한 에너지 입력은 감소될 수 있다. 이는 반응기 벽 부근의 반응 혼합물의 과열 및 부산물의 형성이 감소될 수 있게 한다.

[0015] 처리에 적합한 장치는 예를 들어, 기체에 의한 액체의 스트리핑을 위한 모든 통상의 장치이다.

[0016] 바람직한 실시양태에서, 알콜 증기는 비등하는 반응 혼합물에 액체의 표면 아래로 도입되어, 그것이 반응 혼합물을 통하여 버블링되도록 한다. 알콜 증기의 압력은 알콜 증기의 도입 지점 위에서 반응 혼합물의 정수(hydrostatic) 압력을 넘어서도록 충분히 높아야 한다. 예를 들어, 알콜 증기는 액체 반응 혼합물의 표면 아래 20 내지 50 cm에 도입될 수 있다.

[0017] 알콜 증기는 임의의 적합한 장치를 통해 공급될 수 있다. 적합한 장치는 예를 들어, 위치에 고정될 수 있는 스파징 랜스(sparging lance), 또는 바람직하게는 노즐이다. 노즐은 반응기의 저부에 또는 그 부근에 제공될 수 있다. 노즐은 이 목적을 위해 반응기를 둘러싸는 중공 챔버로부터의 개구로서 형성된다. 그러나, 적합한 공급 라인을 갖는 침지형 노즐을 사용하는 것이 바람직하다. 다수의 노즐은 예를 들어, 고리 형태로 배열될 수 있다. 노즐은 위로 향하거나 아래로 향할 수 있다. 노즐은 바람직하게는 아래로 경사지게 향할 수 있다.

[0018] 반응 혼합물은 바람직하게는 알콜 증기의 도입부 아래의 반응기 영역의 반응 혼합물과 알콜 증기의 도입부 위의 반응기 영역의 반응 혼합물이 교환되도록 혼합된다. 혼합은 예를 들어, 교반기 또는 순환 펌프에 의해 달성될 수 있다.

[0019] 알콜 증기는 바람직하게는 액체, 물-비함유 알콜의 증발에 의해 생성된다. 알콜 증기는 임의의 증기 생성기, 예를 들어 비등기, 플레이트 증발기, 튜브 증발기 또는 쉘-및-튜브 증발기에서 생성될 수 있다. 플레이트 증발기 및 쉘-및-튜브 증발기 및 그의 조합이 일반적으로 바람직하다.

[0020] 도입되는 알콜 증기의 양은 임의의 특정 제한에 따르지 않으며, 공정이 지속적으로 수행되는 경우 예를 들어 반응 혼합물의 kg/h 당 0.01 내지 0.5 kg/h, 특히 0.05 내지 0.2 kg/h이다.

[0021] 본 발명의 목적을 위해, "반응계"는 하나의 반응기 또는 다수의 반응기의 어셈블리이다. 다수의 반응기의 경우에, 이들은 바람직하게는 직렬로 연결된다. 본 발명의 방법은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속식으로 수행된다.

[0022] 반응기는 액체 상으로 화학 반응을 수행하는데 적합한 임의의 반응기일 수 있다.

[0023] 적합한 반응기는 역혼합되지 않는 반응기, 예를 들어 내부를 제공하는 튜브 반응기 또는 체류 용기이나, 바람직

하계는 역혼합 반응기, 예컨대 교반 용기, 루프 반응기, 제트 루프 반응기 또는 제트 노즐 반응기이다. 그러나, 연속 역혼합 반응기 및 역혼합되지 않는 반응기의 조합을 또한 사용할 수 있다.

- [0024] 적절한 경우, 다수의 반응기를 다단계 장치로 또한 조합할 수 있다. 이러한 반응기는 예를 들어 내장된 체 트레이를 갖는 루프 반응기, 캐스케이드형 용기, 중간 공급 지점을 갖는 튜브 반응기 또는 교반 칼럼이다.
- [0025] 추가의 방법 변형에서, 반응을 반응성 증류 칼럼에서 수행할 수 있다. 이러한 칼럼은 각각의 단계에서 반응 용액의 긴 체류 시간을 갖는다. 따라서, 유리하게는, 예를 들어 높은 액체 보유(hold-up)를 갖는 칼럼, 예를 들어 트레이가 높게 쌓여진 트레이 칼럼을 사용할 수 있다.
- [0026] 교반 탱크 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 교반 탱크 반응기는 통상적으로 금속 재료로 만들어지며, 스테인레스 스틸이 바람직하다. 반응 혼합물은 바람직하게는 교반기 또는 순환 펌프를 사용하여 집중적으로 혼합된다.
- [0027] 본 발명의 방법이 단지 하나의 교반 탱크를 사용하여 수행될 수 있을지라도, 공정이 연속식으로 수행되는 경우 실질적으로 완전한 반응을 얻기 위해 다수의 반응기를 캐스케이드 형태로 서로 연결하는 것이 유리하다. 제1 반응기로부터의 배출물이 제2 반응기로 공급되고, 제2 반응기로부터의 배출물이 제3 반응기 등으로 공급되면서, 반응 혼합물이 연달아 개별 반응기를 통과한다. 캐스케이드는 예를 들어 2 내지 10개의 반응기를 포함할 수 있으며, 3 내지 6개의 반응기가 바람직하다. 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물 및 알콜은 제1 반응기로 지속적으로 도입된다.
- [0028] 반응 동안, 알콜/물 혼합물은 반응 혼합물로부터 공비혼합물로서 증류 제거된다. 또한 추가적 알콜이 반응 동안 반응계의 반응기 또는 개별 반응기로 공급된다. 추가의 알콜의 첨가는 알콜 증기가 도입되는 반응기에 제공될 수 있으며; 적절한 경우, 추가의 액체 알콜이 첨가될 수 있다. 추가의 액체 알콜은 바람직하게는 알콜 증기가 전혀 도입되지 않은 반응기로 공급된다.
- [0029] 반응계가 다수의 반응기의 캐스케이드를 포함하는 경우, 알콜 증기는 하나 이상의 반응기의 반응 혼합물, 바람직하게는 적어도 최종 반응기의 반응 혼합물에 도입된다. 캐스케이드의 반응기에서, 전환도는 제1 반응기부터 최종 반응기까지 일률적으로 증가한다. 본 발명에 따른 알콜 증기에 의한 스트리핑은 특히 캐스케이드의 다음 반응기에서 반응의 남아있는 소량의 물의 제거를 돕는다.
- [0030] 하나 초과와 반응기를 알콜 증기로 처리하는 경우, 알콜 증기는 개별 반응기에 동시에 공급될 수 있거나, 알콜 증기는 연달아 다수의 반응기를 통과할 수 있다. 새로운 알콜 증기가 2개 이상 반응기를 통하여 버블링되고 하나 이상의 반응기의 증기가 하나 이상의 추가적 반응기를 통하여 통과되는 것의 조합이 또한 가능하다. 알콜 증기가 동시에 공급되는 경우, 알콜 증기가 통과하여 버블링되는 각 반응기는 알콜 증발기에 알콜 증기 라인을 통해 연결된다.
- [0031] 알콜 증기가 연달아 다수의 반응기를 통과하는 경우, 알콜 증기가 도입된 반응기로부터의 증기는 수집되고, 증기는 하나 이상의 이전 반응기의 반응 혼합물에 증기 형태로 도입된다. 새로운 알콜 증기는, 증기가 연달아 통과되는 반응기에서 반응 혼합물의 축적된 정수 압력을 극복하기 위해 충분한 압력 하에 도입되어야 한다. 이 경우에, 반응기들 사이의 압력 구배는 수집된 증기가 이전 반응기의 반응 혼합물을 통하여 버블링될 수 있기에 충분하다. 반면에, 수집된 증기는 그것이 이전 반응기에 도입되기 전에 압축될 수 있다. 예를 들어, 6개의 반응기의 캐스케이드의 경우에, 새로운 알콜 증기를 최종 반응기의 반응 혼합물에 도입하고, 증기를 최종 반응기로부터 수집하고 이를 제5 반응기의 반응 혼합물에 증기 형태로 도입하고, 증기를 제5 반응기로부터 수집하고 이를 제4 반응기의 반응 혼합물에 증기 형태로 도입하는 것이 가능하다.
- [0032] 일반적으로, 하나 이상의 반응기로부터의 증기는 적어도 부분적으로 응축되고, 응축물은 액체 상 및 알콜 상으로 분리되고, 알콜 상은 반응계로 적어도 부분적으로 재순환된다. "반응계로의 재순환"은 알콜 상이 반응계 중에서 자유롭게 선택될 수 있는 하나 이상의 반응기에 도입되는 것을 의미한다.
- [0033] 증기의 응축 또는 부분 응축은 모든 적합한 응축기를 사용하여 수행할 수 있다. 이들은 임의의 냉각 매질에 의하여 냉각될 수 있다. 공기 냉각 및/또는 물 냉각되는 응축기가 바람직하며, 공기 냉각이 특히 바람직하다.
- [0034] 수득된 응축물은 수성 상 및 유기 상으로 상 분리된다. 이를 위해, 응축물은 통상적으로, 기계적 침강에 의해 2 상으로 분리되고 이들이 개별적으로 제거될 수 있는 상 분리기(디켄터)에 도입된다. 수성 상은 분리되고, 적절한 경우 후처리 뒤에, 폐기될 수 있거나 에스테르의 이후의 처리에서 스트리핑 물(stripping water)로서 사용될 수 있다.

- [0035] 캐스케이드의 개별적 교반 용기로부터의 증기는 함께 조합될 수 있고 응축될 수 있다. 적절한 경우, 캐스케이드의 다수의 용기는 조합되어 하나의 서브유닛을 형성할 수 있으며, 서브유닛은 응축기에 각각 결합된다. 캐스케이드의 각각의 반응기를 응축기와 결합시키는 것 또한 가능하다.
- [0036] 재순환되는 알콜 상은 캐스케이드의 임의의 반응기로 통과되거나 캐스케이드의 다수의 반응기에 걸쳐 분포될 수 있다. 그러나, 재순환되는 알콜 상은 바람직하게는 캐스케이드의 최종 반응기에는 도입되지 않는다. 재순환되는 알콜 상은 바람직하게는 캐스케이드의 제1 반응기로 전적으로 또는 대부분 도입된다.
- [0037] 반응계로 알콜 상을 재순환시키기 위한 다양한 가능성이 있다. 한가지 가능성은, 유기 상을 적절한 경우 가열 후, 액체 반응 혼합물로 펌핑하는 것이다.
- [0038] 그러나, 과정을 열적으로 최적화하기 위해, 알콜 상은 바람직하게는, 재순환되는 알콜 상이 증기의 적어도 일부에 대해 역류로 이송되는 칼럼 (재순환 알콜 칼럼으로 공지됨)을 통해 반응계로 재순환된다. 알콜 상은 유리하게는 상단에 또는 상부 영역에서 재순환 알콜 칼럼에 도입된다. 반응기 캐스케이드가 바람직하게는 제1 반응기로 사용되는 경우, 재순환 알콜 칼럼의 내려가는 응축물은 반응계로 되돌아온다. 재순환 알콜 칼럼을 통한 알콜 상의 재순환은 재순환된 알콜 상이 예열되고, 상 분리 후 유기 상에 남아있거나 그의 열역학적 용해도에 따라 유기 상에 용해되어 있는 미량의 물을 제거하는 데에 이점이 있다. 재순환 알콜 칼럼은 예를 들어 트레이 칼럼, 정렬된 패킹을 갖는 칼럼 또는 랜덤 패킹 요소를 갖는 칼럼일 수 있다. 일반적으로 소수의 이론단이면 충분하다. 예를 들어 2 내지 10개의 이론단을 갖는 칼럼이 적합하다.
- [0039] 반응기 캐스케이드가 사용되는 경우, 증기는 바람직하게는 재순환 알콜 칼럼을 통해 최소한 제1 반응기를 빠져나온다. 하나 이상 또는 모든 추가의 반응기는 마찬가지로 재순환 알콜 칼럼으로의 증기 유통관을 가지고 있을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 방법은 원칙적으로 반응의 물이 알콜과의 공비혼합물로서 증류에 의해 분리되는 모든 에스테르화에 적용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 방법에서, 카르복실산 또는 카르복실산 무수물은 산 성분으로서 사용된다. 다염기성 카르복실산의 경우, 부분적 무수물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 카르복실산 및 무수물의 혼합물을 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다.
- [0042] 이러한 산은 카르보시클릭, 헤테로시클릭, 포화 또는 불포화를 비롯한 지방족, 또는 그밖에 헤테로방향족을 비롯한 방향족일 수 있다.
- [0043] 적합한 카르복실산은 5개 이상의 탄소 원자, 특히 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노카르복실산, 예를 들어 n-펜탄산, 2-메틸부티르산, 3-메틸부티르산, 2-메틸펜탄산, 2-에틸부티르산, n-헵탄산, 2-메틸헥산산, 이소헵탄산, 시클로헥산카르복실산, n-옥탄산, 2-에틸헥산산, 이소옥탄산, n-노난산, 2-메틸옥탄산, 이소노난산, n-데칸산, 이소데칸산, 2-메틸운데칸산, 이소운데칸산, 트리시클로데칸카르복실산 및 이소트리데칸카르복실산을 포함한다.
- [0044] 추가의 적합한 카르복실산 성분은 지방족 C₄-C₁₀-디카르복실산 또는 그의 무수물, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 숙신산, 숙신산 무수물, 아디프산, 세바스산, 트리메틸아디프산, 아젤라산, 데칸디온산, 도데칸디온산, 브라질산이다. 카르보시클릭 화합물의 예는 1,2-시클로헥산디카르복실산 (헥사히드로프탈산), 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물 (헥사히드로프탈산 무수물), 시클로헥산-1,4-디카르복실산, 시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 무수물, 4-메틸시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산 무수물이다.
- [0045] 적합한 방향족 디카르복실산 또는 그의 무수물의 예는 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산 또는 나프탈렌디카르복실산 및 그의 무수물이다.
- [0046] 적합한 방향족 트리카르복실산 (또는 무수물)의 예는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물 또는 트리메스산이고; 적합한 방향족 테트라카르복실산 또는 그의 무수물의 예는 피로멜리트산 및 피로멜리트산 무수물이다.
- [0047] 프탈산 무수물을 본 발명의 방법의 카르복실산 성분으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 방법에서, 4 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 선형 지방족 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 알콜은 1가이고, 2급 또는 1급일 수 있다.

- [0049] 사용된 알콜은 다양한 공급원으로부터 유래할 수 있다. 적합한 출발 물질은 예를 들어, 알콜 방법으로부터의 알콜, 지방 알콜, 또는 포화 또는 불포화 알데히드의 수소화에 의해 수득된 알콜 또는 알콜 혼합물, 특히 그의 합성이 히드로포르밀화 단계를 포함하는 것이다.
- [0050] 본 발명의 방법에 사용된 알콜은 예를 들어 또는 n-부탄올, 이소부탄올, n-옥탄-1-올, n-옥탄-2-올, 2-에틸헥산올, 노난올, 데실 알콜, 또는 트리데칸올 (히드로포르밀화 또는 알돌 축합 및 후속적인 수소화에 의해 제조됨) 이다. 알콜은 순수한 화합물로서, 이성질체 화합물의 혼합물로서, 또는 상이한 수의 탄소 원자를 갖는 화합물의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이러한 알콜 혼합물의 바람직한 예는 C₉/C₁₁-알콜 혼합물이다.
- [0051] 바람직한 공급 알콜은 이성질체 옥탄올, 노난올 또는 트리데칸올의 혼합물이며, 트리데칸올은 히드로포르밀화 및 후속적인 수소화에 의해 상응하는 부텐 올리고머, 특히 선형 부텐의 올리고머로부터 수득될 수 있다. 부텐 올리고머의 제조는 원칙적으로 3가지 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 지지체 상의 인산 또는 제올라이트를 공업적으로 사용하는 산-촉매화 올리고머화가 가장 분지된 올리고머를 제공한다. 예를 들어, 선형 부텐의 사용은 디메틸헥센을 본질적으로 포함하는 C₈ 분획을 제공한다 (WO 92/13818). 마찬가지로 전세계적으로 수행되는 방법은 디머졸(DIMERSOL) 방법 (문헌 [B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, pages 261-263, Verlag Chemie 1996])으로 공지된, 가용성 Ni 착물을 사용하는 올리고머화이다. 또한, 올리고머화는 고정상 니켈 촉매 상에서 수행되며, 예를 들어 옥톨(OCTOL) 방법 (문헌 [Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), pages 31-33]) 또는 WO 95/14647 또는 WO 01/36356에 기재된 바와 같은 방법이다.
- [0052] 본 발명에 따른 에스테르화를 위한 매우 특히 바람직한 출발 물질은 WO 95/14647에 기재된 바와 같은 옥톨 방법에 의한, 선형 부텐의 C₈-올레핀 또는 C₁₂-올레핀으로의 올리고머화, 및 후속적 히드로포르밀화 및 수소화에 의해 제조된 이성질체 트리데칸올의 혼합물 또는 이성질체 노난올의 혼합물이다.
- [0053] 추가의 적합한 알킬은 알킬렌 글리콜 모노에테르, 특히 에틸렌 글리콜 모노에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르; 및 폴리알킬렌 글리콜 모노에테르, 특히 폴리에틸렌 글리콜 모노에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르이다.
- [0054] 특히 바람직한 알콜은 2-에틸헥산올, 2-프로필헥탄올, 이소노난올 이성질체 혼합물, 데칸올 이성질체 혼합물 및 C₉/C₁₁-알콜 혼합물이다.
- [0055] 본 발명에 따른 에스테르화는 자가촉매될 수 있거나, 에스테르화 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 에스테르화 촉매는 적절하게는 루이스 산, 예컨대 티탄, 지르코늄, 주석, 알루미늄 및 아연의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트 화합물; 삼불화붕소, 삼불화붕소 에테레이트; 무기산, 예컨대 황산, 인산; 및 술폰산, 예컨대 메탄술폰산 및 톨루엔술폰산 및 이온성 액체 중으로부터 선택된다.
- [0056] 에스테르화 촉매는 적절하게는 티탄, 지르코늄, 주석, 알루미늄 및 아연의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트 화합물로부터 선택된다. 적합한 촉매는 테트라알킬 티타네이트, 예컨대 테트라메틸 티타네이트, 테트라에틸 티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 테트라-sec-부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트; 디알킬 티타네이트 ((RO)₂TiO₂, 여기서 R은 예를 들어 이소프로필, n-부틸, 이소부틸임), 예를 들어 이소프로필 n-부틸 티타네이트; 티탄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예컨대 디이소프로폭시 비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디이소프로폭시 비스(에틸아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸 비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸 비스(에틸아세틸아세토네이트)티타네이트, 트리이소프로폭시 비스(아세틸아세토네이트)티타네이트; 지르코늄 테트라알콕시드, 예컨대 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라부톡시드, 지르코늄 테트라부티레이트, 지르코늄 테트라프로폭시드, 지르코늄 카르복실레이트, 예컨대 지르코늄 디아세테이트; 지르코늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예컨대 지르코늄 테트라(아세틸아세토네이트), 트리부톡시지르코늄 아세틸아세토네이트, 디부톡시지르코늄 비스아세틸아세토네이트; 알루미늄 트리알콕시드, 예컨대 알루미늄 트리이소프로폭시드, 알루미늄 트리스부톡시드; 알루미늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예컨대 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트) 및 알루미늄 트리스(에틸아세틸아세토네이트)이다. 특히, 이소프로필 n-부틸 티타네이트, 테트라(이소프로필) 오르토티타네이트 또는 테트라(부틸) 오르토티타네이트가 사용된다.
- [0057] 적합한 이온성 액체는 예를 들어, 1-(4-술폰부틸)-3-메틸이미다졸륨 트리플레이트 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 히드로젠술포레이트이다.

- [0058] 다른 적합한 에스테르화 촉매는 산성 이온 교환체, 제올라이트, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 티탄, 규소, 주석, 납, 안티몬, 비스무트, 몰리브덴 및 망간의 산화물 및/또는 수산화물 중으로부터 선택된다.
- [0059] 촉매 농도는 촉매의 유형에 좌우된다. 바람직하게 사용되는 티탄 화합물의 경우, 이는 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.005 내지 1.0 중량%, 특히 0.01 내지 0.3 중량%이다.
- [0060] 방법이 회분식으로 수행되는 경우, 출발 물질 및 촉매는 동시에 또는 연속적으로 반응기에 도입될 수 있다. 촉매는 순수한 형태로 또는 용액으로서, 바람직하게는 출발 물질 중 하나의 용액으로서, 초기에 또는 반응 온도에 도달한 후에야, 도입될 수 있다. 카르복실산 무수물은 빈번하게는 자가촉매적으로, 즉 촉매의 부재 하에, 알콜과 반응하여 상응하는 에스테르 카르복실산 (반 에스테르)을 형성하며, 예를 들어 프탈산 무수물은 프탈산의 모노에스테르를 형성한다. 따라서, 촉매는 종종 제1 반응 단계 후에야 필요하다.
- [0061] 연속 공정의 경우, 출발 물질의 스트림 및 촉매의 스트림은 반응기에 공급되거나, 또는 반응기 캐스케이드가 사용되는 경우 캐스케이드의 제1 반응기에 공급된다. 반응기 또는 개별 반응기에서의 체류 시간은 반응기의 부피 및 출발 물질의 흐름에 의해 결정된다.
- [0062] 공비첨가제로서 작용하는 반응되는 알콜은 화학량론적 과량, 바람직하게는 화학량론적 요구량의 30 내지 200%, 특히 바람직하게는 50 내지 100%로 사용될 수 있다.
- [0063] 반응 온도는 160℃ 내지 270℃의 범위이다. 최적 온도는 출발 물질, 반응의 진행 및 촉매 농도에 좌우된다. 이들은 각각의 개별적 경우에 대해 실험적으로 용이하게 결정될 수 있다. 보다 높은 온도는 반응 속도를 증가시키고, 알콜로부터의 물의 제거와 같은 2차 반응을 촉진하여 올레핀 형성 또는 유색 부산물을 형성한다. 반응의 물을 제거하기 위해, 반응 혼합물로부터 알콜을 증류 제거할 수 있는 것이 필수적이다. 바람직한 온도 또는 바람직한 온도 범위는 반응기에서 압력을 통해 설정될 수 있다. 따라서, 저비등 알콜의 경우 반응은 초대기 압력 하에 수행될 수 있고, 상대적으로 고비점 알콜의 경우 감압 하에 수행될 수 있다. 예를 들어, 170℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 이성질체 노난올의 혼합물과 프탈산 무수물의 반응은 200 mbar 내지 3 bar의 압력 범위에서 수행된다.
- [0064] 캐스케이드의 모든 반응기는 동일한 온도에서 작동될 수 있다. 그러나, 일반적으로 캐스케이드의 제1 반응기부터 최종 반응기까지 점차적으로 온도를 증가시키고, 반응기가 반응 혼합물의 흐름 방향을 기준으로 상류에 위치한 반응기와 동일한 온도 또는 그보다 높은 온도에서 작동되는 것이 바람직하다. 모든 반응기는 유리하게는 본질적으로 동일한 압력, 특히 약 주위 압력에서 작동될 수 있다.
- [0065] 반응이 완결된 후, 바람직한 에스테르 및 과량의 알콜을 본질적으로 포함하는 반응 혼합물은 추가로 단지 촉매 및/또는 그의 반응 생성물 뿐 아니라 소량의 에스테르 카르복실산(들) 및/또는 반응하지 않은 카르복실산을 포함한다.
- [0066] 이러한 조 에스테르 혼합물을 후처리하기 위해, 과량의 알콜을 제거하고, 산성 화합물을 중화시키고, 촉매를 폐기하고 형성된 고체 부산물을 분리한다. 여기서, 미반응 알콜의 대부분을 대기압에서 또는 감압 하에 증류 제거하였다. 미량의 남은 알콜을 예를 들어 스티프 증류에 의해, 특히 120 내지 225℃의 온도 범위에서 감압 하에 제거할 수 있다. 알콜의 제거는 첫번째 또는 최종 후처리 단계로서 수행될 수 있다.
- [0067] 산성 물질, 예컨대 카르복실산, 에스테르 카르복실산, 또는 적절한 경우 산성 촉매의 중화는 염기, 예를 들어 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 탄산염, 탄산수소염 또는 수산화물의 추가에 의해 수행된다. 중화제는 고체 형태로 또는 바람직하게는 용액으로서, 특히 수용액으로서 사용될 수 있다. 여기서, 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 농도를 갖는 수산화나트륨 용액이 빈번하게 사용된다. 중화제는 적정에 의해 결정되는 화학량론적 요구량의 1 내지 4배, 특히 1 내지 2 배에 상응하는 양으로 사용된다.
- [0068] 이런 방식으로 제조된 알콜, 및 다염기성 카르복실산, 예를 들어 프탈산, 아디프산, 세바스산, 말레산의 에스테르는 추가로 표면 코팅 수지에서, 페인트의 성분으로서, 특히 플라스틱용 가소제로서 사용된다. PVC를 위한 적합한 가소제는 디옥틸 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트 및 디프로필헵틸 프탈레이트이다.
- [0069] 본 발명은 첨부 도면 및 하기 실시예에 의해 설명된다.

도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1은 본 발명의 방법을 수행하는데 적합한 시설을 보여준다. 시설은 여섯 개의 교반 용기 (1), (2), (3),

(4), (5) 및 (6)의 캐스케이드를 포함하고, 제1 용기로부터의 유출물이 제2 용기로 공급되고, 제2 용기로부터의 유출물이 제3 용기 등으로 공급된다. 알콜은 알콜 매니폴드(manifold) (나타내지 않음) 및 공급 라인을 통해 교반 용기 (1), (2), (3), (4) 및 (5)로 공급된다. 산 성분, 예를 들어 프탈산 무수물 (PAn)은 라인 (7)을 통해 제1 용기 (1)로 공급된다. 에스테르화 촉매는 라인 (8)을 통해 제1 용기 (1)에 첨가된다.

제1 용기 (1)로부터 빠져나온 증기는 라인 (10)을 통해 제거되고, 재순환 알콜 칼럼 (9)로 가고; 재순환 알콜 칼럼 (9)로부터의 역류(runback)는 라인 (11)을 통해 제1 용기 (1)로 간다. 제2, 제3 및 제4 용기 (2), (3), (4)로부터의 증기 유통관 (12), (13), (14)가 마찬가지로 재순환 알콜 칼럼 (9)로 이어진다.

합해진 증기는 응축기 (15), 예를 들어 공랭 응축기로 공급된다. 응축기 (15)를 빠져나가는 혼합-상 스트림은 상 분리기 (16)에서 분리된다. 하부 수성 상은 라인 (나타내지 않음)을 통해 제거되고 폐기된다. 상부 유기 상은 라인 (17)을 통해 재순환 알콜 수집 용기 (18)로 공급된다. 유기 상의 일부는 계로부터 폐기될 수 있거나 처리, 예를 들어 정제될 수 있어, 부산물의 축적을 막고 재순환 알콜 수집 용기 (18)로 공급된다.

재순환 알콜 수집 용기 (18)로부터의 알콜은 펌프 (19) 및 라인 (20)을 통해 상단에 또는 상부 영역에서 재순환 알콜 칼럼 (9)로 공급되고, 여기에서 올라가는 증기에 대해 역류로 이송되고, 라인 (11)을 통해 제1 용기 (1)로 간다.

알콜은 라인 (21)을 통해 증발기 (22), 예를 들어 쉘-및-튜브 증발기에 공급되고, 증발된다. 증발기 (22)는 라인 (23)을 통해 공급되는 뜨거운 스팀에 의하여 가열된다. 뜨거운 스팀 응축물은 라인 (24)를 통해 배출된다. 생성된 알콜 증기는 라인 (25) 및 액체의 표면 아래의 노즐 (26)의 고리를 통해 용기 (6)의 반응 혼합물로 공급된다. 알콜 증기는 반응 혼합물을 통해 버블링되고; 스트리핑 효과는 알콜-물 공비혼합물로서 반응의 물의 제거를 돕는다. 용기 (6)의 기체 공간의 증기는 라인 (27)을 통해 수집되고, 액체의 표면 아래의 노즐 (28)의 고리를 통해 용기 (5)의 반응 혼합물로 도입된다. 용기 (6) 및 용기 (5) 사이의 압력 차이는, 용기 (6)으로부터의 증기가 추가적 압축 없이 용기 (5)에서 노즐 (28)의 고리 위의 반응 혼합물의 정수 압력을 극복할 수 있기에 충분하다. 용기 (5)의 기체 공간의 증기는 라인 (29)를 통해 수집되고, 액체의 표면 아래의 노즐 (30)의 고리를 통해 용기 (4)의 반응 혼합물로 도입된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] <실시예>

[0072] 비교 실시예 1: 다이소노닐 프탈레이트의 제조

[0073] 다이소노닐 프탈레이트 (DINP)의 연속 제조를 6개의 교반 용기의 캐스케이드를 사용하여 수행하였다. 이소노난올을 각각의 반응 용기에 이소노난올 731 g/h로 공급하였다. 프로필 티타네이트 0.3 g/h를 제1 반응 용기에 공급하였다. 또한 프탈산 무수물 (PAn) 358 g/h를 제1 반응 용기에 도입하였다. 또한 제1 교반 용기의 재순환 알콜 칼럼을 사용하여, 이소노난올 재순환 스트림 약 665 g/h를 재순환 알콜 칼럼에 역류로서 공급하였다.

[0074] 제1 교반 용기로부터의 증기를 재순환 알콜 칼럼을 통해 빼내어, 그의 역류를 제1 교반 용기로 되돌려 공급하였다. 제2 교반 용기로부터 제3 교반 용기로의 증기의 유통을 마찬가지로 재순환 알콜 칼럼을 통해 수행하였으며; 제4 교반 용기로부터 제6 교반 용기로의 증기의 유통은 직접적으로 수행하였다.

[0075] 에스테르화로부터의 증기를 공기 응축기에서 응축하였으며, 응축물을 70℃의 온도로 냉각시켰다. 유기 상 및 수성 상을 상 분리기에서 대기압에서 분리하였다. 물을 계로부터 폐기하였으며; 유기 상의 일부를 알콜 수집 용기로 공급하였다.

[0076] 최종 교반 용기로부터 흘러 나가는 조 에스테르 혼합물을, 과량의 알콜을 제거하고, 산성 화합물을 중화시키고, 촉매를 없애고, 형성된 고체 부산물로부터 분리하는 것에 의해 후처리 하였다. 이는 0.5 mg KOH/g의 산가를 갖는 DINP 1000 g/h를 제공하였다.

[0077] 실시예 1

[0078] DINP의 연속 제조를 비교 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하였으나, 증발기에서 이소노난올 105 g/h의 증발에 의해 제조된 이소노난올 증기를 제6 교반 용기의 액체 반응 혼합물 수위의 30 cm 아래에 도입하고, 액체 이소노난올의 첨가를 이 용기로 대체하였다. 제6 용기로부터의 증기를 제5 반응 용기의 액체 반응 혼합물의 표면 아래에 공급하고, 제5 용기로부터의 증기를 제4 반응 용기의 액체 반응 혼합물의 표면 아래에 공급하였다.

[0079] 형성된 DINP의 산가는 비교 실시예 1에서 보다 80% 넘게 더 낮았으며; 공간-시간 수율은 30% 초과 만큼 증가하

였다.

도면

도면1

