[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 69/80
C07C 69/44
C07C 67/08
C07C 67/54
C08G 63/78

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818828.1

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1225455C

[22] 申请日 2001.11.13 [21] 申请号 01818828.1
[30] 优先权
[32] 2000.11.13 [33] DE [31] 10056179.9
[86] 国际申请 PCT/EP2001/013131 2001.11.13
[87] 国际公布 WO2002/038531 德 2002.5.16
[85] 进入国家阶段日期 2003.5.13
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 W·迪斯特多尔夫 G·戈尔菲耶尔
B·莫斯巴赫 K·施维尔滕
审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 生产多元酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产羧酸酯的方法，其中酸成分选自 C_4-C_{10} 多元羧酸，醇成分选自 C_3-C_{12} 链烷醇或链烷二醇，其中的烷基链可以被 1－3 个氧原子间隔。 所述方法包含下列步骤：a) 在反应区并在酯化催化剂存在下，在沸点下加热基本由酸成分或其酸酐和醇成分组成的混合物；b) 将含有醇和水的蒸汽分离为富醇馏分和富水馏分；以及 c) 使富醇馏分返回反应区，同时从该流程排出富水馏分。 本发明方法易于实施并允许迅速调整基本定量的转化率。

ISSN1008-4274

1. 一种生产羧酸酯的方法，其中酸成分选自 C_4-C_{10} 多元羧酸，醇成分选自 1-己醇、2-乙基己醇和乙二醇单丁醚，该方法包括以下步骤：

a) 在反应区并在酯化催化剂存在下，在沸点下加热基本由酸成分或其酸酐和醇成分组成的混合物，

b) 使用精馏将含有醇和水的蒸汽分离为富醇馏分和富水馏分，

c) 使富醇馏分返回反应区并使富水馏分离开该流程。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中将含有醇和水的蒸汽通入塔中以进行分离，并且使在塔下部排出的产物作为富醇馏分返回反应区，馏出液作为富水馏分离开该流程。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中酸成分选自邻苯二甲酸和己二酸。

4. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中酯化反应催化剂选自无机酸、有机磺酸和路易斯酸。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中醇成分为乙二醇单丁醚，酸成分的酸酐为邻苯二甲酸酸酐。

生产多元酸酯的方法

本发明涉及一种生产多元酸酯的方法，其中酸成分选自 C_4-C_{10} 多元羧酸，醇成分选自 C_3-C_{12} 链烷醇或 C_3-C_{12} 链烷二醇，其中的烷基链可以被 1-3 个氧原子间隔。

所述类型的酯在如醋酸纤维素、聚氨酯、PVC、聚丙烯酸酯等塑料中广泛用作增塑剂。此类酯可以通过酸成分或其酸酐与醇成分在酯化催化剂存在下反应制备。所述反应是一个平衡反应。通过连续将作为副产物形成的水从反应中除去，平衡可以向产物侧、即酯侧移动。如果所用的醇具有与水不混溶的区域，其可以连续地从反应混合物中将水与醇的一种混合物蒸除，并且在相分离后将有机相循环回到酯化段，同时将水从系统中除去。由于水总是一定程度地溶于醇中，所以水也回到有机相，因此平衡移动达到一定量转化率往往进行得非常慢。

例如，如果使用乙二醇一丁醚，与水不混溶的区域仅在 43-133°C 存在（参见 G. Schneider and G. Wilke, Zeitschr. f. Phys. Chemie, NF, 20, 219 (1959)），因此在这种情况下，相分离必须不利地在两个混合极限点的温度之间进行。此外，返回的醇相仍含有 39.7 重量%的水。

本发明的目的是提供一种制备本文开始所述酯的方法，该方法易于进行并且在短时间内达到基本定量的转化率。

我们发现通过下述方法可以达到该目的：

a) 在反应区并在酯化催化剂存在下，在沸点下加热基本由酸成分或其酸酐和醇成分组成的混合物，

b) 使用精馏将含有醇和水的蒸汽分离为富醇馏分和富水馏分，

c) 使富醇馏分返回反应区并使富水馏分离开该流程。

所述酸成分是含有 4-10 个碳原子的多元羧酸，特别是二元羧酸。所述酸可以是芳族或脂族的。可以使用的实例为琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、六氢化邻苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸

或六氢化对苯二甲酸，以及邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸。其中，己二酸和邻苯二甲酸为特别优选。酸成分可以原样使用或以酸酐如分子内或分子间酸酐的形式使用。例如，邻苯二甲酸一般以工业可得的邻苯二甲酸酐化合物的形式使用。

所述醇成分是含有 3-12 个碳原子、优选 3-8 个碳原子的支链或直链链烷醇或链烷二醇，并且链烷醇或链烷二醇的烷基链可以被 1-3 个、特别是 1 或 2 个醚键形式的氧原子间隔。如果存在多于 1 个的氧原子，优选有至少两个碳原子将二者分开。也可以使用不同链烷醇或链烷二醇或链烷醇与链烷二醇的混合物。可以使用的链烷醇的实例是正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、以及乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇单丁醚。可以使用的链烷二醇实例为 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和 1,6-己二醇。其中，特别优选正丁醇、2-乙基己醇、乙二醇单甲醚和乙二醇单丁醚。

根据本发明获得的链烷二醇的酯一般为重均分子量为约 1800-13000 的聚合化合物。为制备这些聚合的酯，链烷二醇一般以与链烷醇的混合物使用，其中后者用作链终止剂。

醇成分优选以超过酸成分摩尔量的过量使用，例如基于化学计量的必需量，以过量最高可达 500%、优选最高可达 200%、特别最高可达 100%、特别优选过量 20-60%的量使用。本发明方法在不存在任何外来夹带剂下进行。

可以使用的酯化催化剂为通常用于酯化反应的传统催化剂。这些催化剂包括无机酸，例如硫酸、磷酸；有机磺酸、例如甲磺酸、对甲苯磺酸；路易斯酸，特别是钛、锡（IV）或锆化合物，例如四烷氧基钛化合物如四丁氧基钛和锡（IV）氧化物。

使用有效量的酯化催化剂，而且基于酸成分（或酸酐）和醇成分的全部重量，有效量一般为 0.05-5 重量%，优选 0.1-1 重量%。

酸成分或其酸酐、醇成分和酯化催化剂的混合物在沸点下加热。为此目的的压力和温度高度取决于所用的醇成分。可以给出的一般的指导条件为 140-220°C 和 0.3-2 巴的压力。在反应过程中提高温度和/或降低压力常

常是有利的。

任何通常使用的可加热反应器均适用于进行本发明方法，例如搅拌釜反应器。

在一个有利的方法中，含有醇和水的蒸汽返回塔中以通过精馏分离，其中从该塔底部排出的产物，即底部产物作为富醇馏分返回反应区，并使馏出物离开该流程。

所述塔可以是本领域技术人员熟悉的传统塔，例如填充塔或板式塔。填充塔可以由玻璃、陶瓷材料或金属，例如腊希圈、鞍形填料、珠式填料、螺旋式填料、其它环等类似物填充。塔的适当的理论塔板数为 8-12。塔的底部与反应区允许气体通过的蒸汽空间连接。在一个有利的方法中，所有出现在塔顶的精馏蒸汽都被冷凝。一些或所有冷凝液作为馏出液取出。没有作为馏出液取出的部分作为返流再回到塔中。已经证实特别有利的返流比 R/D 为 1:2-1:10。如果冷凝液形成了两相，使有机相完全循环并使水相至少部分排出是有用的。

对于本发明的目的，术语“富醇”馏分和“富水”馏分分别代表与从反应区排出的蒸汽组成相比，富集了醇的馏分或富集了水的馏分。富醇馏分的醇含量优选为高于 80 重量%、特别是高于 95 重量%。特别优选基本纯净的醇。

一旦达到了需要的转化率，如果反应是间歇进行的，一般停止反应，并蒸馏除去过量的醇成分。需要的酯可以使用传统方法从残余物中分离，例如用萃取从残余物中除去催化剂或其水解产物，随后进行蒸馏。作为选择，本发明方法可以连续进行，而且对此目的有利的方法是使用主反应区和后反应区的排列，或串联的反应区。这里，按所述方法分离来自至少一个反应区的蒸汽，优选来自主反应区的蒸汽。来自每一反应器的蒸汽可以独立精馏或合并后精馏。富醇馏分的返流可以发生在各自反应区，或根据需要分配到反应区的各部分。

在一个有利的方法中，处理富水馏分以回收其中存在的醇成分。经常可以利用这样的事实：如在使用乙二醇单丁醚的情况下，富水馏分的组成处于其中醇成分与水不混溶的区域。在乙二醇单丁醚的情况下，不混溶的

区域仅在 43-133°C 出现。因此适当的方法是将富水馏分置于上述温度范围内，优选为约 60-90 °C，特别为 70-80 °C，由此将其分为乙二醇单丁醚的含量约 60.3 重量%的有机相和水含量约 90.4 重量%的水相。如果需要，有机相和/或水相可以通过传统方法进一步提纯。

下面的实施例将进一步说明本发明。

实施例 1:

在一个顶部已放置一个具有柱帽和冷凝器的长 60cm 的填充柱并置有返流分配器的 2 升的三口烧瓶中，在沸点下加热 444g（3mol）邻苯二甲酸酐和 1063.8g(9mol) 乙二醇单丁醚与四丁氧基钛(0.8 重量%,基于混合物)，直到该返流分配器中出现显著水平的返流。然后在 99 °C 除去来自精馏蒸汽的部分冷凝液。120 分钟后，取出总共 75ml 的冷凝液，而且基于测定烧瓶这的酸含量的酸值为 0.056mg KOH/g。

对比例 1:

重复实施例 1，但以水分离器替代填充柱放置在烧瓶上，水分离器的相分离器是一个夹套容器。通过自动调温装置将该容器保持在 88°C。上面的相连续返流到烧瓶中。300 分钟后，烧瓶内容物的酸值为 9.6，而 540 分钟后酸值为 0.12。

实施例 2:

将 451g(3.1mol)己酸和 792g(7.75mol)1-己醇装入一个 2 升的三口烧瓶中。该烧瓶中配有搅拌器并且上部放置 50cm 长的柱和柱帽。加入 0.5%的甲磺酸作为催化剂，并且在沸点下加热该混合物。冷凝液分为有机相和水相。柱帽的操作方式为：所有有机相用作返流，同时水相被用作返流而且还在柱帽取出。柱帽的温度为 95-100°C。10 分钟后，烧瓶内容物的酸值为 0.35。

对比例 2:

重复实施例 2，但用水分离器替代柱。所有有机相被用作返流，同时排出水相。240 分钟后，烧瓶内容物的酸值为 0.7。