

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034373**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.31

(21) Номер заявки
201790659

(22) Дата подачи заявки
2014.09.19

(51) Int. Cl. **C07C 67/08** (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
C07C 69/28 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

(43) **2017.07.31**

(86) **PCT/RU2014/000700**

(87) **WO 2016/043616 2016.03.24**

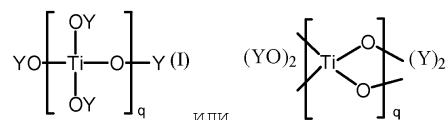
(56) **US-A-3056818**
US-A-3418359
US-A-2727881

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Колесник Василий Дмитриевич,
Носиков Алексей Александрович,
Калинин Родион Георгиевич,
Бобрикова Анастасия Александровна,
Шерстобитов Иван Анатольевич (RU)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения сложных эфиров карбоновых кислот, который включает этерификацию карбоновой кислоты спиртом в присутствии титансодержащего катализатора, выбранного из соединений общей формулы $Ti_n(OR)_x(OR')_y$, где n представляет собой целое число от 1 до 4; y представляет собой целое число от 0 до 6; x могут быть одинаковыми и различными и представляют собой целое число от 2 до 8; R представляет собой прямой или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} циклоалкил; R' представляет собой арил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель; или их смеси, при условии, что если $n=1$, то $x=2$, а $y=0$, и если $n>1$, соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две арилоксигруппы. Настоящее изобретение также относится к способу получения сложных эфиров карбоновых кислот, в котором в качестве катализатора используют соединения общей формулы I или II



где q представляет собой целое число от 1 до 4; Y независимо представляет собой R или R' ; или их смеси, при условии, что если $n=1$, то $x=2$, а $y=0$, и если $n>1$, соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две арилоксигруппы. Предложенный способ позволяет снизить количество используемого катализатора и время проведения процесса при увеличении степени конверсии исходных реагентов и увеличении выхода целевого продукта.

B1**034373****034373****B1**

Изобретение относится к области органического синтеза, а именно к способу получения сложных эфиров этерификацией карбоновых кислот в присутствии катализатора на основе органических соединений титана.

Сложные эфиры карбоновых кислот находят широкое применение в промышленности. Они используются в качестве растворителей, пластификаторов, ароматизаторов и т.д. Например, диметилтерефталат используется для производства полиэфирных волокон и нитей, эмалей и пленок. Диоктиловые эфиры терефталевой кислоты используются как пластификаторы для различных полимерных материалов, в частности, при производстве поливинилхлорида. Такой эфир, как этилакрилат, используют в качестве сомономера в реакциях сополимеризации с другими мономерами. Эфиры акриловой кислоты, особенно метилакрилат, применяются в промышленности для производства пластмасс, изготовления прозрачных пленок, обладающих большой механической прочностью. Смолы на основе эфиров акриловой кислоты применяются также в лакокрасочной промышленности.

Уровень техники

Способы этерификации карбоновых кислот спиртами в присутствии различных катализаторов известны достаточно давно. В качестве катализаторов использовались минеральные кислоты. Однако использование таких катализаторов приводило к коррозии оборудования и увеличению затрат на нейтрализацию катализатора после проведения реакции.

Уменьшить вышеуказанные проблемы позволило использование для проведения реакции этерификации органических кислот, в частности алкил- и арилсульфокислот.

В публикации международной заявки WO 2012/026661 описан способ получения алкил(мет)акрилатов этерификацией кислоты спиртом с использованием кислот в качестве катализатора, в частности алкил- и арилсульфокислот. Проведение этерификации при температуре выше 100-120°C приводит к снижению селективности процесса этерификации и образованию значительного количества побочных продуктов, что требует проведения дополнительных стадий обработки для повышения общего выхода продукта.

Проблему коррозии и повышения активности катализаторов решали использованием твердофазных катализаторов, таких как твердые суперкислотные катализаторы на основе соединений титана и циркония (Solid catalysts treated with anions. 13. Synthesis of esters from terephthalic and phthalic acids with n-octyl and 2-ethylhexyl alcohol, acrylic acid with ethanol and salicylic acid with methanol catalyzed by solid superacid, Applied Catalysis, 1985, 18(2), 401-4 (English)) или катионообменных смол (EP 1726579, US 20110190464).

Использование в процессах этерификации гомогенных титанорганических катализаторов позволило значительно расширить спектр получаемых эфиров, широкоиспользуемых в промышленном масштабе.

В заявке на патент JP 60004151 A описан способ получения эфиров терефталевой кислоты этерификацией терефталевой кислоты спиртами, например 2-этилгексанолам, в присутствии $Ti(OPr-iso)_4$. Проведение процесса в среде азота при давлении до 1,0 кг/см² в течение 30 мин и 220°C или 3,5 кг/см² в течение 3 ч при 220°C позволяет достичь конверсии 91%.

В публикации международной заявки WO 2007021475 описано получение ди-(2-этилгексил)терефталата этерификацией терефталевой кислоты 2-этилгексанолам в присутствии в качестве катализатора алкоксидов титана с 1-18 атомами углерода в алкиле, в частности тетраизопропоксида титана.

В заявке KR 2009092067 A описаны реакции алифатических и ароматических кислот или их ангидридов со спиртами в присутствии титановых катализаторов, таких как тетраоктил- или тетрабутилтитанатов, с добавлением нейтрализующего агента и нейтрализующего адсорбента в растворителе, с последующей дистилляцией и фильтрацией смеси. В качестве ароматических кислот используют, в том числе, и дикарбоновые кислоты.

В патенте US 3418359 описана этерификация в присутствии двухкомпонентного катализатора, содержащего титанат общей формулы $Ti(OR)_4$, где R - ацильная, ненасыщенная углеводородная, циклогексильная, фенильная группы совместно с дикарбоксилатами цинка. Процесс может быть использован для этерификации ароматических и алифатических кислот. Однако несмотря на упоминание алифатических кислот, примеры конкретного выполнения этерификации с ними на титановых катализаторах с характеристикой параметров процесса и получаемых результатов отсутствуют.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ этерификации карбоновых кислот или их ангидридов алифатическими первичными или вторичными спиртами в жидкой фазе в присутствии титановых катализаторов, описанный в патенте US 3056818. В данном способе в качестве катализаторов используют соединения MX , где M - титан или цирконий, X выбирают из класса, состоящего из гидроксильных групп, алкоксигрупп, ацилоксигрупп, аминоалкоксигрупп и атомов галогена, имеющих атомные массы от 35,457 до 79,916 и где по крайней мере один X является органическим радикалом, содержащим от 2 до 18 атомов углерода. В качестве катализатора раскрыт тетраизопропилтитанат или тетрафенолят титана. Количество используемого в этом патенте (пример VI) тетрафенолята титана составляет 5300 массовых миллионных долей. Основываясь на результатах, приведенных в примерах конкретного осуществления данного патента, можно сделать вывод, что используемые в изобретении тетраарилловые комплексы титана(IV) не имеют преимуществ перед изопропоксидом титана по своей активности. При

этом способ требует использования большого количества катализатора.

Недостатком всех вышеуказанных способов является длительное время проведения реакции и использование большого количества катализатора. При этом полная конверсия кислоты в продукт не достигается. Следствием этих недостатков является низкая производительность установки по производству продуктов.

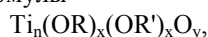
Таким образом, существует необходимость в разработке способов этерификации карбоновых кислот спиртами с использованием существенно меньших количеств катализатора, позволяющих проводить реакцию за меньшее время с хорошей степенью конверсии исходных реагентов и высоким выходом целевого продукта.

Задачей настоящего изобретения является разработка улучшенного способа получения сложных эфиров карбоновых кислот.

Поставленная задача решается использованием в реакции этерификации катализаторов, описанных в данном изобретении и представляющих собой катализаторы на основе органических соединений титана, содержащих по меньшей мере две алкокси- и две фенилоксигруппы, которые, как неожиданно было обнаружено авторами изобретения, обладают более высокой каталитической активностью, а также повышенной стабильностью в условиях процесса по сравнению с ранее известными катализаторами, что позволяет проводить реакцию этерификации до достижения полной конверсии. Предложенный способ позволяет снизить количество используемого катализатора и время проведения процесса при увеличении степени конверсии исходных реагентов и увеличении выхода целевого продукта.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения сложных эфиров карбоновых кислот, который включает этерификацию карбоновой кислоты спиртом в присутствии титансодержащего катализатора, выбранного из соединений общей формулы



где n представляет собой целое число от 1 до 4;

y представляет собой целое число от 0 до 6;

x могут быть одинаковыми и различными и представляют собой целое число от 2 до 8;

R представляет собой прямой или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} циклоалкил;

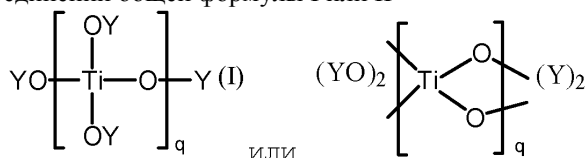
R' представляет собой фенил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель; или их смеси,

при условии, что

если $n=1$, то $x=2$, а $y=0$; и

если $n>1$, то соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две фенилоксигруппы.

Настоящее изобретение также относится к способу получения сложных эфиров карбоновых кислот, который включает этерификацию карбоновой кислоты спиртом в присутствии титансодержащего катализатора, выбранного из соединений общей формулы I или II



где q представляет собой целое число от 1 до 4;

Y независимо представляет собой R или R';

R представляет собой прямой или разветвленный C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} циклоалкил,

R' представляет собой фенил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель; или их смеси,

при условии, что соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две фенилоксигруппы.

Описание чертежей

Фиг. 1 - ЯМР ^1H спектр катализатора, полученного по примеру 1а.

Фиг. 2 - ЯМР ^{13}C спектр катализатора, полученного по примеру 1а.

Фиг. 3 - ЯМР ^1H спектр катализатора, полученного по примеру 1б.

Фиг. 4 - ЯМР ^{13}C спектр катализатора, полученного по примеру 1б.

Фиг. 5 - ЯМР ^1H спектр катализатора, полученного по примеру 1в.

Подробное описание изобретения

В рамках настоящего изобретения в качестве C_1 - C_{18} алкила предпочтительно могут быть использованы метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, втор-пентил, изопентил, трет-пентил, неопентил, гексил, изогексил, неогексил, втор-гексил и трет-гексил.

В контексте данного изобретения C_3 - C_{18} циклоалкил предпочтительно представляет собой C_5 - C_7 циклоалкил, наиболее предпочтительно циклопентил, циклогексил, метилциклопентил, метилциклогексил, диметилциклопентил, этилциклопентил и циклогептил.

Электронодонорный заместитель фенильной группы предпочтительно выбирают из C_1 - C_6 алкила,

фенила, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_6 алкиламино, C_1 - C_6 алкилтио.

Алкильная часть в электронодонорном заместителе в контексте данного изобретения предпочтительно представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, втор-пентил, изопентил, трет-пентил, 2,2-диметилпентил, гексил, изогексил, 2,2-диметилгексил, втор-гексил, трет-гексил.

Количество алкокси- и фенилоксигрупп в молекуле катализатора может быть одинаковым и различным и составлять от 2 до 8 групп.

В предпочтительном варианте количество алкокси- и фенилоксигрупп в молекуле катализатора является одинаковым и составляет от 2 до 5 групп.

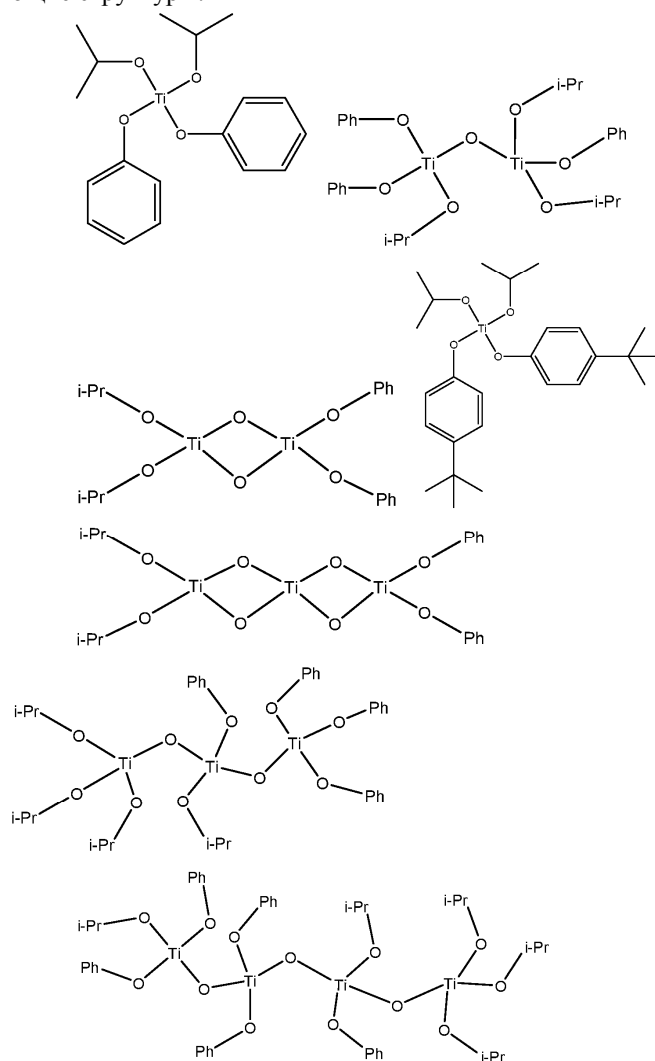
Количество алкокси- и фенилоксигрупп в молекуле катализатора также может быть различным и независимо составлять 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 групп в зависимости от количества атомов титана и кислорода в молекуле.

Максимальное количество фенилокси- и алкоксигрупп в молекуле катализатора с одним атомом титана может составлять 4, с двумя атомами титана - 6, с тремя атомами титана - 8 и с четырьмя атомами титана - 10.

Катализатор по данному изобретению может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и в виде смеси соединений.

Катализатор по настоящему изобретению может существовать в виде различных структур, а именно в виде моно-, ди-, три- или тетрамеров.

Предпочтительными катализаторами, используемыми в настоящем изобретении, являются катализаторы, имеющие следующие структуры:



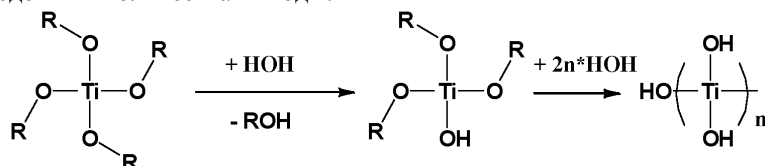
Катализаторы по настоящему изобретению получают из химически чистого сырья, в качестве которого используют фенол или его производные и тетраалкилтитанаты, в среде органического растворителя, предпочтительно абсолютированного толуола, в атмосфере инертного газа, предпочтительно азота, добавлением к раствору гидроксиароматического соединения, предпочтительно фенола или его производного, в органическом растворителе тетраалкилтитаната при перемешивании и повышенной температуре, предпочтительно при 60-90°C.

Время реакции составляет несколько часов, предпочтительно 10-12 ч, с последующим, при необходимости, удалением растворителя при пониженном давлении.

Известно, что титанаты представляют собой октаэдрический координационный полиэдр из шести лигандов. При этом 2 из 6 лигандов соединены с титаном координационной связью, остальные ковалентной.

Более основные лиганды (алкоксиды) легко замещаются на менее основные (фенилоксиды, карбоксилаты). При этом образующиеся титанаты более стабильны и менее подвержены гидролизу. Однако для соединения, у которого лигандное окружение полностью состоит из феноксидных радикалов, каталитическая активность в реакциях этерификации снижается из-за большей инертности к химическому взаимодействию Ti-O-Ag связей.

При высоком содержании алкоксильных лигандов также существует возможность снижения активности за счет понижения концентрации активных центров в результате реакций олигомеризации вследствие гидролиза следовыми количествами воды.



Исходя из вышесказанного для соединений общей формулы I, следовало бы ожидать наличие недостатков характерных как для алкоксидных, так и фенилоксидных лигандов. Однако авторы изобретения неожиданно обнаружили, что соединение, содержащее оба типа лигандов в эквивалентном количестве, характеризуется существенно более высокой активностью по сравнению с тетрафенилтитанатами и большей стабильностью по сравнению с тетраалкилтитанатами, что в результате приводит к большей эффективности такого соединения (выход продукта на единицу катализатора) в реакциях этерификации.

В качестве исходного сырья для этерификации в присутствии указанного катализатора используют различные карбоновые кислоты и спирты.

В качестве кислот используют моно- и полиосновные карбоновые кислоты линейного, разветвленного и циклического строения, в том числе ненасыщенные, ароматические и алифатические. Предпочтительно использование карбоновых кислот, содержащих от 3 до 18 атомов углерода. Наиболее предпочтительными для использования в способе настоящего изобретения являются 2-этилгексановая, терефталевая, изофталевая, фталевая, бензойная, акриловая, метакриловая, стеариновая, адипиновая, янтарная, себадиновая, кротоновая, коричная, линолевая, олеиновая, линоленовая, малеиновая, фумаровая, пальмитиновая, лауриновая, пальмитолеиновая кислоты.

В качестве спиртов используют моно- и полиспирты линейного и разветвленного строения, в том числе содержащие в структуре один или более гетероатомов, таких как O, S или N. Предпочтительно используют спирты, содержащие от 1 до 18 атомов углерода. Предпочтительными для использования в способе настоящего изобретения являются спирты, содержащие от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно спирты, содержащие от 4 до 8 атомов углерода, такие как n-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, n-амиловый спирт, втор-амиловый спирт, изоамиловый спирт, n-октиловый спирт, 2-этилгексиловый спирт, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль.

Реакцию этерификации проводят при соотношении карбоксильных групп к гидроксильным группам в общем потоке исходного сырья от 5:1 до 1:5, предпочтительно от 2:1 до 1:2, более предпочтительно от 1,3:1 до 1:1,3. При этом в избытке берется реагент, который является более эффективным для образования азеотропной смеси с водой. Проведение процесса за рамками этих соотношений приведет к нетехнологичности процесса, так как слишком большой избыток одного исходного реагента приведет к необходимости отделения большого количества непрореагировавшего реагента от конечного продукта - сложного эфира, что является экономически нецелесообразным.

Способ по настоящему изобретению осуществляют взаимодействием спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии титансодержащего катализатора при перемешивании в течение необходимого времени при повышенной температуре с последующим выделением из продуктов реакции целевого эфира.

Поскольку реакция этерификации является равновесной реакцией, дополнительно для увеличения степени конверсии реагентов и повышения выхода эфира используют отгонку образующейся в ходе реакции воды в виде азеотропа с последующим его разделением. В зависимости от структуры используемых кислоты и спирта берут избыток реагента, который наиболее эффективно образует азеотропную смесь с водой. Выделенные спирт или кислоту возвращают обратно в реактор. Скорость отгонки азеотропа может регулироваться, в том числе барботированием реакционной смеси током азота.

Процесс предпочтительно проводят при температуре от 100 до 300°C, предпочтительно от 160 до 250°C, более предпочтительно от 175 до 220°C и давлении, обеспечивающем при заданной температуре кипение реакционной смеси, с отгонкой водного азеотропа до прекращения выделения воды. При температуре ниже 100°C понижается активность катализатора, при температуре выше 300°C увеличивается

выход побочных продуктов и, соответственно, уменьшается выход целевого продукта.

Катализатор может быть загружен в реактор как вместе с исходным сырьем, так и при достижении предпочтительной температуры проведения реакции. Количество загружаемого катализатора зависит от содержания титана в его составе и составляет от 50 до 5000 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси, предпочтительно от 200 до 1000 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси и более предпочтительно от 500 до 700 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси. Использование катализатора в больших количествах нецелесообразно с точки зрения экономической эффективности.

Процесс получения сложных эфиров можно проводить как в периодическом, так и непрерывном режиме в реакторе этерификации, в качестве которого может быть использован любой аппарат, пригодный для проведения этерификации, известный из уровня техники. Реактор должен обеспечивать проведение реакции в токе азота при постоянной отгонке гетероазеотропной смеси для дальнейшего разделения. Скорость отгонки азеотропа регулируют дроссельным клапаном не выше определенного уровня, который составляет от 0 до 6 объемов реактора в час, предпочтительно от 0,2 до 2 объемов реактора в час. Скорость подачи азота в реактор составляет от 0 до 10 объемов реактора в час, предпочтительно от 0,1 до 4 объемов реактора в час.

Способ согласно настоящему изобретению по сравнению со способами, в которых используют известные из уровня техники катализаторы этерификации, обеспечивает увеличение выхода продукта на 1 моль катализатора и, как следствие, увеличение производительности оборудования. Например, использование нового титанорганического катализатора позволяет получить дополнительно от 12 кг ДОТФ (диоктилтерефталата) с 1 м³ реакционного объема в час, что составляет дополнительно от 96 т ДОТФ с 1 м³ реакционного объема в год, без дополнительных энергозатрат. Выделение эфиров карбоновой кислоты из продуктов реакции осуществляют путем удаления непрореагировавшей кислоты и/или спирта с использованием известных из уровня техники способов, которые включают удаление кислых примесей путем их нейтрализации с последующей, при необходимости, фильтрацией (в случае твердых кислот, например, терефталевой), и/или отгонку непрореагировавшего спирта острым паром или вакуумной перегонкой или иными известными способами, с последующим, в случае необходимости, выделением продукта реакции методом ректификации.

В тех случаях, когда исходное сырье, например ненасыщенные кислоты, и/или продукт реакции этерификации, являются веществами, склонными к полимеризации, то процесс этерификации проводят в присутствии ингибитора полимеризации. В качестве ингибитора полимеризации в настоящем изобретении может использоваться любой известный из уровня техники ингибитор, подходящий для этой цели, в частности ингибитор фенольного типа. Предпочтительно в качестве ингибитора используется гидрохинон и параметоксифенол. Количество используемого ингибитора полимеризации в настоящем изобретении составляет 0,01-1%, предпочтительно 0,05-0,2%, наиболее предпочтительно 0,1-0,15% от массы реакционной смеси.

Настоящее изобретение ниже иллюстрируется примерами, которые никоим образом не должны рассматриваться как ограничивающие объем прав.

Примеры

Получение катализатора этерификации.

Пример 1а. Исходные реагенты, а именно фенол и тетраизопропоксид титана, очищают вакуумной перегонкой.

В двугорлую колбу объемом 25 мл, снабженную мешалкой и заполненную сухим азотом, помещают фенол (7,04 ммоль) и 10 мл абсолютированного толуола. К полученному раствору одной порцией добавляют тетраизопропоксид титана (3,52 ммоль). Полученный раствор перемешивают при 80°C в течение 12 ч в атмосфере инертного газа.

Толуол удаляют на роторном испарителе при 80°C и давлении от 100 до 2 мм рт.ст. Получают смолоподобное вещество красно-оранжевого цвета.

ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектры полученного вещества приведены на фиг. 1 и 2.

Пример 1б. В двугорлую колбу объемом 25 мл, снабженную мешалкой и заполненную сухим азотом, помещают п-третбутилфенол (7,04 ммоль) и 10 мл абсолютированного толуола. К полученному раствору одной порцией добавляют тетраизопропоксид титана (3,52 ммоль). Полученный раствор перемешивают при 80°C в течение 12 ч в атмосфере инертного газа.

Толуол удаляют на роторном испарителе при 80°C и давлении от 100 до 2 мм рт.ст. Получают смолоподобное вещество красно-оранжевого цвета.

ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектры полученного вещества приведены на фиг. 3 и 4.

Пример 1в. В двугорлую колбу объемом 25 мл, снабженную мешалкой и заполненную сухим азотом, помещают п-нитрофенол (7,04 ммоль) и 10 мл абсолютированного толуола. К полученному раствору одной порцией добавляют тетраизопропоксид титана (3,52 ммоль). Полученный раствор перемешивают при 80°C в течение 12 ч в атмосфере инертного газа.

Толуол удаляют на роторном испарителе при 80°C и давлении от 100 до 2 мм рт.ст. Получают кристаллизующееся вещество желтого цвета.

ЯМР ^1H спектры полученного вещества приведены на фиг. 5.

Примеры осуществления способа этерификации.

Пример 2 (сравнительный). Получение 2-этилгексилтерефталата (ДОТФ) с катализатором тетраизопророксидом титана.

В стальной реакционный сосуд объемом 500 мл, снабженный обогреваемой рубашкой, регулирующим расход пара клапаном, а также насадкой Дина-Старка для отгонки и разделения азеотропной смеси спирт-вода, загружают 0,63 моль терефталевой кислоты (ТФК) и 1,44 моль 2-этилгексанола при мольном соотношении 1:2,3. Смесь нагревают до 200°C и затем добавляют тетраизопророксид титана в количестве 600 массовых миллионных долей на смесь кислоты и спирта. Реакцию проводят в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 800 об./мин и пропускании газообразного азота со скоростью 0,05 л/мин. В ходе реакции осуществляют азеотропную отгонку смеси спирта с водой. Отогнанный спирт возвращают обратно в реакционный сосуд. После окончания реакции смесь охлаждают и отфильтровывают непрореагировавшую кислоту. Выход реакции и рассчитанная производительность процесса представлены в табл. 1.

Пример 3 (сравнительный). Получение 2-этилгексилтерефталата с катализатором тетрафеноксидом титана.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 2. В качестве катализатора используют тетрафеноксид титана. Выход реакции и рассчитанная производительность процесса представлены в табл. 1.

Пример 4. Получение 2-этилгексилтерефталата с катализатором, полученным по примеру 1а.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 2. В качестве катализатора используют диизопророксидифеноксид титана. Выход реакции и рассчитанная производительность процесса представлены в табл. 1.

Пример 5. Получение 2-этилгексилтерефталата с катализатором, полученным по примеру 1б.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 2. В качестве катализатора используют диизопророкси-ди(п-третбутил)феноксид титана. Выход реакции и рассчитанная производительность процесса представлены в табл. 1.

Пример 6 (сравнительный). Получение 2-этилгексилтерефталата с катализатором, полученным по примеру 1в.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 2. В качестве катализатора используют диизопророкси-ди(п-нитро)феноксид титана. Выход реакции и рассчитанная производительность процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты синтеза ДОТФ			
Пример №	Катализатор	Выход ДОТФ, %	Производительность, кг [ДОТФ] / м ³ ·ч
2	тетраизопророксид титана	90,0	110,83
3	тетрафеноксид титана	96,2	118,60
4	полученный по примеру 1а	99,5	122,84
5	полученный по примеру 1б	94,8	116,96
6	полученный по примеру 1в	90,1	111,20

Представленные в табл. 1 данные с очевидностью показывают, что использование катализаторов, содержащих в структуре как фенилокси-, так и алкилоксигруппы, неожиданно позволяет увеличить выход продукта и повысить производительность процесса при том же количестве используемого катализатора. Кроме того, полученные данные также показывают, что присутствие в структуре катализатора фенила, замещенного электронодонорным заместителем, делает его существенно более эффективным по сравнению с аналогичным катализатором, в котором фенильная группа содержит электроноакцепторный заместитель.

Пример 7 (сравнительный). Получение 2-этилгексилакрилата с катализатором тетраизопророксидом титана.

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, системой для барботирования инертного газа, термометром и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником для отгонки и разделения азеотропной смеси спирт-вода, в токе азота помещают акриловую кислоту (0,5 моль) и 2-этилгексанол (0,69 моль) при мольном соотношении 1:1,38. К раствору в качестве ингибитора полимеризации добавляют гидрохинон (0,0012 моль). Приемник насадки Дина-Старка заполняют 2-этилгексаноном. Реакционную смесь нагревают до 115°C и вносят катализатор тетраизопророксид титана в количестве 600 массовых миллионных долей на смесь кислоты и спирта в виде 15% раствора в 2-

этилгексаноле. Реакционную смесь нагревают до 180°C и реакцию проводят в течение 4 ч при постоянном барботировании азотом при скорости перемешивания 600 об./мин. Азеотропную смесь спирта с водой отгоняют в процессе реакции. Отогнанный спирт возвращают в реакционный сосуд. Из реакционной смеси 2-этилгексилакрилат выделяют ректификацией. Конверсия акриловой кислоты составляет 89%, селективность превращения акриловой кислоты в 2-этилгексилакрилат составляет 87%.

Выход эфира на стадии синтеза составляет 77%.

Пример 8. Получение 2-этилгексилакрилата с катализатором, полученным по примеру 1а.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 7. В качестве катализатора используют диизопропоксидифеноксититан в количестве 600 массовых миллионных долей на смесь кислоты и спирта.

Конверсия акриловой кислоты составляет 89%, селективность превращения акриловой кислоты в 2-этилгексилакрилат составляет 93%.

Выход эфира на стадии синтеза составляет 83%.

Представленные в примерах 7 и 8 данные с очевидностью показывают, что использование катализаторов, содержащих в структуре как фенилокси-, так и алкилоксигруппы, неожиданно позволяет увеличить селективность и выход процесса.

Пример 9. Получение сложного эфира триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты с катализатором, полученным по примеру 1а.

В двугорлую колбу объемом 500 мл, снабженную насадкой Дина-Старка для отгонки и разделения азеотропной смеси кислота-вода, загружают 0,5 моль триэтиленгликоля и 1,5 моль 2-этилгексановой кислоты в мольном соотношении 1:3. Смесь нагревают до температуры 280°C, затем добавляют катализатор дифенилдиизопропоксид титана в количестве 600 массовых миллионных долей. Реакцию проводят в течении 2 ч при перемешивании со скоростью 600 об./мин. Азеотропную смесь кислоты с водой отгоняют в процессе реакции. Отогнанную кислоту возвращают в реакционный сосуд. После окончания реакции смесь охлаждают, продукт выделяют перегонкой в вакууме.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Пример 10 (сравнительный). Получение сложного эфира триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты с катализатором тетрафеноксидом титана.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 9. В качестве катализатора используют тетрафеноксид титана в количестве 800 массовых миллионных долей.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Пример 11 (сравнительный). Получение сложного эфира триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты с катализатором тетраизопропоксидом титана.

Способ осуществляют в соответствии с методикой, описанной в примере 9. В качестве катализатора используют тетраизопропоксид титана в количестве 800 массовых миллионных долей.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

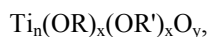
Результаты синтеза сложного эфира триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты

Пример №	Катализатор	Количество катализатора, м.д.	Конверсия триэтиленгликоля, %	Время реакции, ч
9	полученный по Примеру 1а	600	100,0	2
10	Тетрафеноксид титана	800	100,0	3
11	Тетраизопропоксид титана	800	100,0	2,5

Представленные в примерах 9-11 данные с очевидностью показывают, что использование катализаторов, содержащих в структуре как фенилокси-, так и алкилоксигруппы, неожиданно позволяет очень высокую конверсию спирта при существенно меньшем количестве катализатора и меньшем времени процесса.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сложных эфиров карбоновых кислот, включающий этерификацию карбоновой кислоты, содержащей от 3 до 18 атомов углерода, в котором путем взаимодействия указанной карбоновой кислоты со спиртом, содержащим от 1 до 18 атомов углерода, в присутствии титансодержащего катализатора, выбранного из соединений общей формулы



где n представляет собой целое число от 1 до 4;

y представляет собой целое число от 0 до 6;

x могут быть одинаковыми и различными и представляют собой целое число от 2 до 8;

R представляет собой прямой или разветвленный C₁-C₁₈алкил, C₃-C₁₈циклоалкил,

R' представляет собой фенил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель, который выбирают из C₁-C₆алкила, фенила, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆алкиламино и C₁-C₆алкилтио;

или их смеси,

при условии, что

если n=1, то x=2, а y=0; и

если n>1, то соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две фенилоксигруппы, получают целевой сложный эфир карбоновой кислоты.

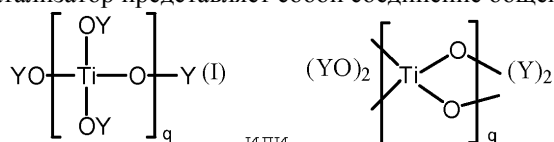
2. Способ по п.1, где алкильная часть в электронодонорном заместителе представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, втор-пентил, изопентил, трет-пентил, 2,2-диметилпропил, гексил, изогексил, 2,2-диметилбутил, втор-гексил или трет-гексил.

3. Способ по п.1, где R представляет собой C₁-C₆алкил.

4. Способ по п.3, где R представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, втор-пентил, изопентил, трет-пентил, 2,2-диметилпропил, гексил, изогексил, 2,2-диметилбутил, втор-гексил или трет-гексил.

5. Способ по п.1, где x являются одинаковыми и представляют собой целое число от 2 до 5.

6. Способ по п.1, где катализатор представляет собой соединение общей формулы (I) или (II)

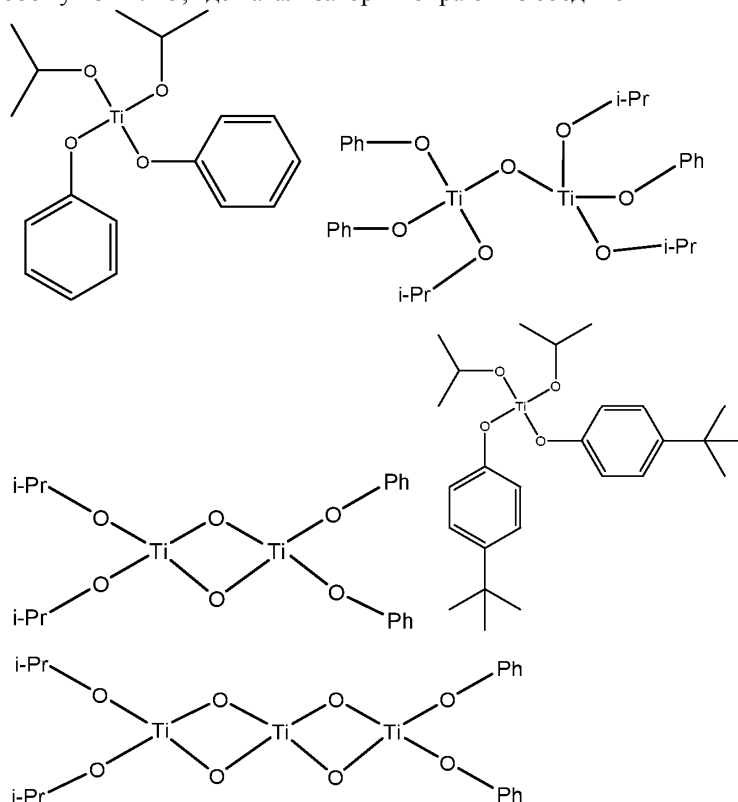


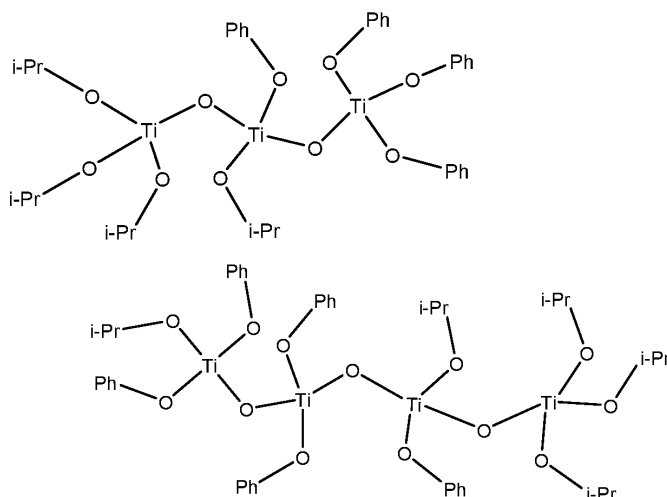
где q представляет собой целое число от 1 до 4;

Y независимо представляет собой R или R'; где R или R' имеют значения, определенные в п.1, или их смесь;

при условии, что соединения общей формулы (I) и (II) содержат по меньшей мере две алкилокси- и две арилоксигруппы.

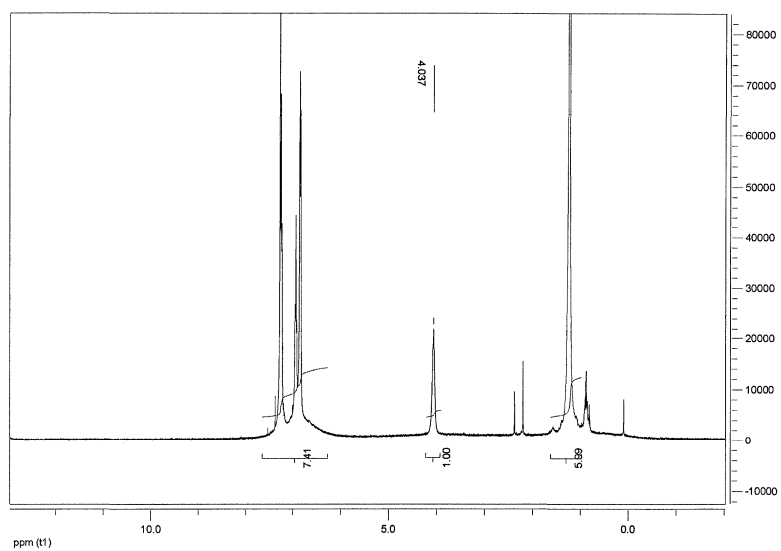
7. Способ по любому из пп.1-5, где катализатор выбирают из соединений



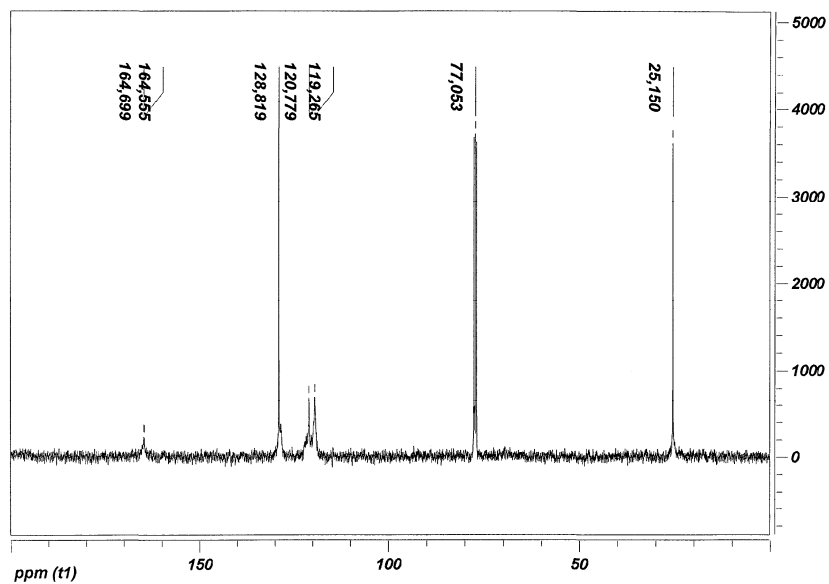


8. Способ по п.7, где катализатор представляет собой диизопропокси-дифеноксититан.
9. Способ по п.7, где катализатор представляет собой диизопропокси-ди(п-третбутил)феноксититан.
10. Способ по любому из пп.1-5, где карбоновая кислота представляет собой насыщенную или ненасыщенную моно- или полиосновную карбоновую кислоту линейного, разветвленного или циклического строения.
11. Способ по п.10, где карбоновая кислота представляет собой ароматическую или алифатическую карбоновую кислоту.
12. Способ по п.11, где карбоновая кислота представляет собой 2-этилгексановую, терефталевую, изофталевую, фталевую, бензойную, акриловую, метакриловую, стеариновую, адипиновую, янтарную, себациновую, кротоновую, коричную, линолевую, олеиновую, линоленовую, малеиновую, фумаровую, пальмитиновую, лауриновую, пальмитолеиновую кислоту.
13. Способ по любому из пп.1-5, где спирт представляет собой моно- и полиспирты линейного или разветвленного строения, необязательно содержащие один или более гетероатомов, выбранных из O, S или N.
14. Способ по п.1, где спирт содержит от 2 до 8 атомов углерода.
15. Способ по п.14, где спирт представляет собой н-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, н-амиловый спирт, втор-амиловый спирт, изоамиловый спирт, н-октанол, 2-этилгексанол, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль.
16. Способ по любому из пп.1-5, где этерификацию проводят при мольном отношении карбоксильных групп к гидроксильным группам от 5:1 до 1:5, при этом в избытке берут реагент, образующий азеотропную смесь с водой.
17. Способ по п.16, где этерификацию проводят при мольном отношении карбоксильных групп к гидроксильным группам от 2:1 до 1:2.
18. Способ по п.17, где этерификацию проводят при мольном отношении карбоксильных групп к гидроксильным группам от 1,3:1 до 1:1,3.
19. Способ по любому из пп.1-5, где этерификацию проводят при температуре от 100 до 300°C и давлении, обеспечивающем при заданной температуре кипение реакционной смеси.
20. Способ по п.19, где этерификацию проводят при температуре от 160 до 250°C.
21. Способ по п.20, где этерификацию проводят при температуре от 175 до 220°C.
22. Способ по любому из пп.1-5, где этерификацию проводят с отгонкой водного азеотропа до прекращения выделения воды.
23. Способ по любому из пп.1-5, где катализатор используют в количестве от 50 до 5000 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси.
24. Способ по п.23, где катализатор используют в количестве от 200 до 1000 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси.
25. Способ по п.24, где катализатор используют в количестве от 500 до 700 массовых миллионных долей на единицу массы реакционной смеси.
26. Способ по любому из пп.1-5, где сложный эфир представляет собой ди(2-этилгексил)фталат.
27. Способ по любому из пп.1-5, где сложный эфир представляет собой ди(2-этилгексил)терефталат.
28. Способ по любому из пп.1-5, где сложный эфир представляет собой ди(2-этилгексил)акрилат.
29. Способ по любому из пп.1-5, где сложный эфир представляет собой бис-(2-этилгексаноат)триэтиленгликоля.

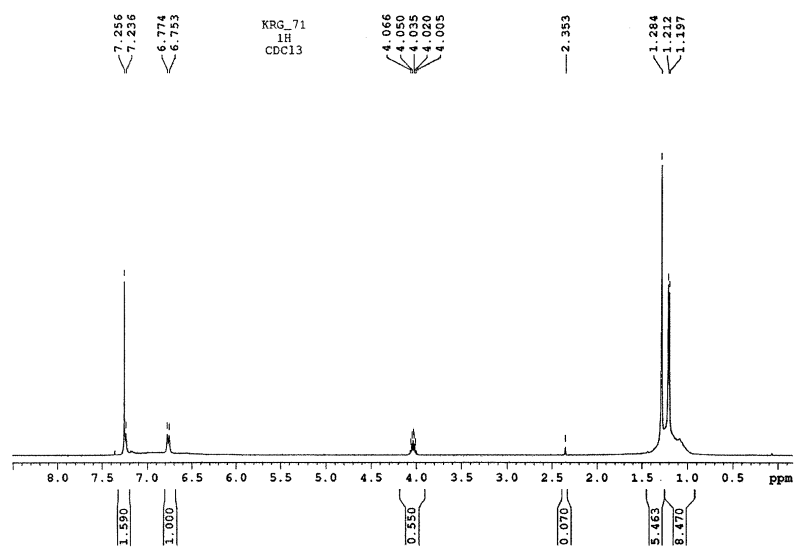
034373



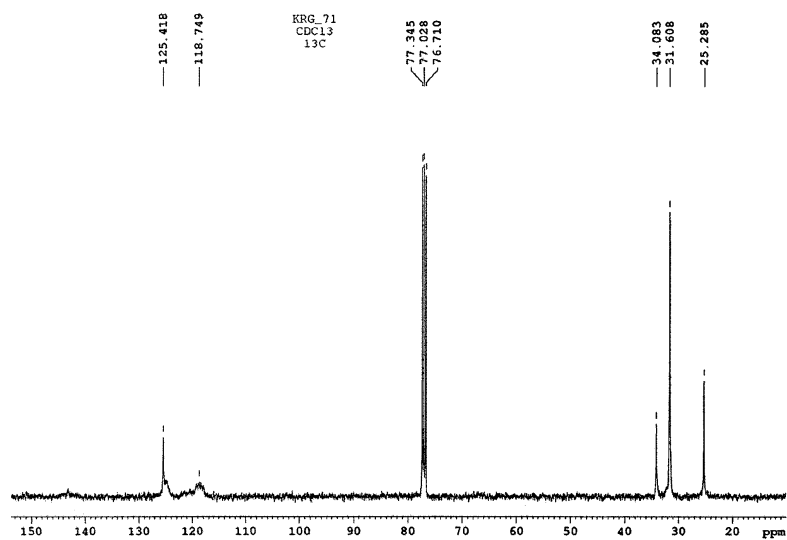
Фиг. 1



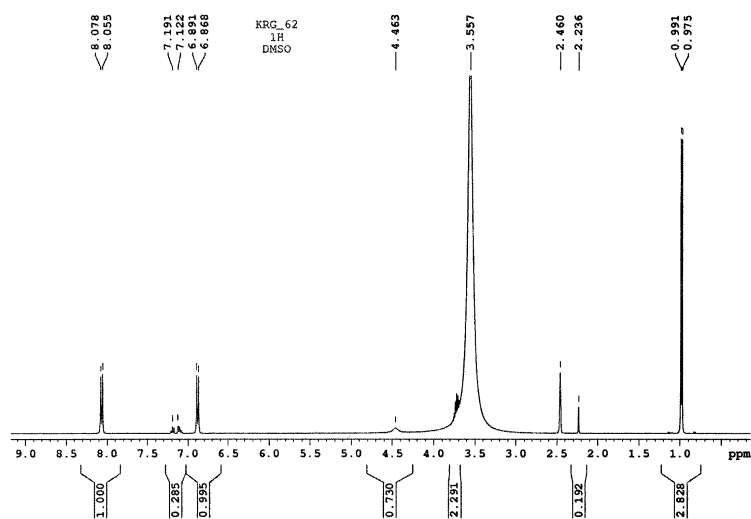
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2