

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090807** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.07.07

(22) Дата подачи заявки
2017.09.21

(51) Int. Cl. *C07C 67/08* (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 67/56 (2006.01)
C07C 67/60 (2006.01)
C07C 69/003 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛЕЙ СО СНИЖЕННОЙ ЦВЕТНОСТЬЮ И СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРЕКИСЕЙ**

(86) PCT/RU2017/000691

(87) WO 2019/059800 2019.03.28

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

(72) Изобретатель:

**Носиков Алексей Александрович,
Поповцев Егор Евгеньевич, Игашева
Варвара Петровна (RU)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к области получения сложных эфиров на основе гликолей, используемых в качестве пластификаторов в производстве пленок для многослойных стекол. В частности, изобретение относится к способу получения сложного эфира триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты. Заявляемый способ включает стадии этерификации, осветления сырого эфира путем его обработки пероксидом водорода и метасиликатом щелочного металла при температуре в диапазоне от 70 до 200°C включительно и выдерживании в интервале от 0,5 до 1,5 ч включительно с получением осветленного эфира, нейтрализации кислых соединений в осветленном эфире путем обработки щелочным раствором, фильтрации и осушки эфира. Технический результат изобретения заключается в разработке экономичного и безопасного способа получения сложных эфиров на основе гликолей, которые характеризуются низкими показателями цветности, кислотного и перекисного числа.

A1

202090807

202090807

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-301660EA/061

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛЕЙ СО СНИЖЕННОЙ ЦВЕТНОСТЬЮ И СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРЕКИСЕЙ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области получения сложных эфиров на основе гликолей, в частности, к сложным эфирам триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты, используемым в качестве пластификаторов в производстве пленок для многослойных стекол.

Уровень техники

Сложные эфиры гликолей и органических кислот широко используют в качестве пластификаторов в различных производствах. Например, сложные эфиры триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты или триэтиленгликоля и н-гептановой кислоты используют в качестве пластификаторов в производстве пленок для многослойных стекол. При этом к таким пластификаторам предъявляют высокие требования, в частности, важными являются такие характеристики как кислотное число, цветность и перекисное число [согласно ГОСТ 8728-88 стр. 3 Таблица 3].

Кислотное число указывает на остаточное количество исходных соединений и характеризует чистоту пластификатора. При этом высокое содержание кислот приводит к преждевременному пожелтению изделий, что сокращает срок эксплуатации. Цветность пластификатора, в свою очередь, оказывает влияние на оптические свойства конечного изделия (стекла). Высокая цветность пластификатора не позволяет получить прозрачные конечные изделия, что существенно ограничивает область применения пластификатора. Перекисное число показывает количество пероксидных соединений в пластификаторе, которые влияют на свето- и термостойкость стекол, так как под действием света и тепла пероксидные соединения изменяют структуру полимерной матрицы, что приводит к уменьшению прочности изделия и его преждевременному старению.

Таким образом, качественный пластификатор должен характеризоваться как можно меньшими значениями показателей цветности, кислотным и перекисным числом. Для пластификаторов, применяемых в производстве многослойных стекол, кислотное число не должно превышать 0,1 мг КОН/г, перекисное число составляет не более 1,50 ммоль О/кг, цветность, измеренная по платино-кобальтовой шкале (Pt-Co), составляет не более 30 ед.

Одна из причин нежелательной цветности сложных эфиров на основе гликолей связана с побочными реакциями гликолей. Для снижения цветности сложных эфиров на основе гликолей применяют стадию осветления эфира.

Из уровня техники известны способы снижения цветности эфиров за счет использования озона или озонсодержащих газов. Например, в патенте US8524938 авторы раскрывают способ осветления эфира путем его обработки озоном или озонсодержащим газом в расчете от 0,01 до 5 г поглощенного озона на литр эфира. Обработку озоном или озонсодержащим газом проводят при температуре 70°C в течение 0,5 часа при скорости

потока 0,025 м³/ч. После обработки проводят осушку эфира при температуре 140°C и давлении 1кПа в течение 0,5 часа. В результате получают эфир, имеющий цветность 16 ед. по Pt-Co шкале, с кислотным числом 0,06 мг КОН/г и перекисным числом 1,35 ммоль О/кг.

Несмотря на то, что достигается большое снижение цветности эфира (16 ед. обработанного эфира при цветности необработанного эфира 89 ед. по Pt-Co шкале), эфир содержит большое количество пероксидных соединений, образованных как на стадии этерификации, так и на стадии осветления, и ухудшающих эксплуатационные свойства конечного изделия. Кроме того, недостатком данного способа является большой расход дорогостоящего реагента – озона, который также обладает токсичным воздействием на организм и увеличивает взрывоопасность технологического процесса.

Из уровня техники также известны способы осветления эфира обработкой пероксидными соединениями.

Например, в патенте CN103012152 в качестве осветлителя используют пероксид водорода. Стадию осветления проводят пропуская 30-50%-го раствора пероксида водорода через сырой эфир с последующим промыванием эфира содой и водой. Затем дополнительно проводят осветление эфира добавлением активированного угля.

В качестве осветляющего агента может использоваться смесь пероксидов. Например, в патенте CN101376631 сложный эфир бензойной кислоты и диэтиленгликоля обрабатывают смесью пероксида водорода и перкарбоната натрия в соотношении 7:3 в течение 0,5 часа. После этого проводят обработку эфира активированным углем. Эфир, полученный по изобретению, характеризуется чистотой до 99,5%.

Недостатком решений, представленных в патентах CN103012152 и CN101376631, является отсутствие стадии разложения пероксидных соединений, что приводит к уменьшению прочностных характеристик изделий и к их преждевременному старению. Кроме того, в патентах не указаны конечные характеристики эфира (цветность, кислотные и перекисные числа), позволяющие определить область использования сложных эфиров в качестве пластификаторов и их влияние на конечное изделие.

Для снижения содержания пероксидных соединений и, следовательно, перекисного числа, требуется проведение еще одной стадии, на которой происходит разложение органических пероксидов.

Из уровня техники известно, что для разложения органических пероксидов используют: соединения марганца (RU2048454), соединения железа (CN105776624, WO2015194739) и другие соединения переходных металлов. Однако применение таких разлагающих агентов в процессе осветления эфира приведет к еще более высокой цветности за счет образования новых соединений переходных металлов, и, следовательно, к необходимости проведения еще одной стадии удаления цветных примесей.

Таким образом, в настоящее время из уровня техники не известен способ получения сложных эфиров на основе гликолей, позволяющий получить сложные эфиры с низкими показателями цветности, кислотными и перекисными числами.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сложных эфиров на основе гликолей, пригодных для использования в качестве пластификаторов в стекольной промышленности.

Техническим результатом настоящего изобретения является получение сложного эфира с низкими показателями цветности, кислотного и перекисного числа.

Задача решается и технический результат достигается за счет совместного использования на стадии осветления эфира метасиликата щелочного металла и пероксида водорода.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что осветление эфира за счет совместного использования пероксида водорода и метасиликата щелочного металла позволяет получить эфир с низкой цветностью и перекисным числом. Предположительно, пероксид водорода переводит цветные примеси в органические пероксиды. Обработка метасиликатом щелочного металла, в свою очередь, приводит к разложению полученных органических пероксидов до бесцветных соединений (кислот и спиртов), которые, в отличие от органических пероксидов, легко удаляются на стадиях нейтрализации и осушки.

Способ получения сложного эфира гликоля и органической кислоты включает стадии этерификации, осветления эфира, нейтрализации, фильтрации и осушки.

Описание фигур

На Фиг 1. представлена схема установки получения сложного эфира гликоля и органической кислоты.

Подробное описание изобретения

Далее приводится подробное описание различных аспектов и вариантов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением способ получения сложных эфиров гликолей и органических кислот включает следующие стадии:

Этерификация гликоля и органической кислоты в присутствии металлсодержащего катализатора и, необязательно, сорбента с получением сырого эфира;

a*) фильтрация от сорбента в случае его применения;

b) Осветление сырого эфира путем его обработки пероксидом водорода и метасиликатом щелочного металла при температуре в диапазоне от 70 до 200°C и выдерживании в интервале от 0,5 до 1,5 часов с получением осветленного эфира;

c) Нейтрализация кислых соединений (остатков непрореагировавшей кислоты и кислот, образующихся на стадии b)) в осветленном эфире путем обработки щелочным раствором;

d) Фильтрация и осушка эфира с получением сложного эфира на основе гликолей.

Стадия a) Этерификация

На стадии этерификации происходит образование сложного эфира путем взаимодействия гликоля и органической кислоты в присутствии металлорганического катализатора и, необязательно, сорбента.

В качестве гликолей используют двухатомные спирты, содержащие до 20 атомов

углерода. Примерами гликолей служат, но не ограничиваются: этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моно-, ди- или трипропиленгликоль, бутиленгликоли, 2,2,4-три-метилпентандиол, 1,2-циклогександиметанол, 1,4-циклогександиметанол. Предпочтительно используют диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и триэтиленгликоль.

В качестве органических кислот используют линейные и разветвленные, алифатические или ароматические кислоты, содержащие от 3 до 20 атомов углерода. Примерами органических кислот служат, но не ограничиваются: гептановая, 2-этилгексановая, пропионовая, н-масляная, изомасляная, н-валериановая, 2-метилмасляная, бензойная, 2-метилфенильная и т.д. кислоты. Предпочтительно используют 2-этилгексановую кислоту.

Для смещения обратимой реакции этерификации в сторону продуктов реакции одно из исходных соединений (как правило, органическую кислоту) берут в избытке. Соотношение органическая кислота:гликоль составляет от 1:1 до 4:1 включительно, предпочтительно 2,6:1.

В качестве металлсодержащего катализатора в процессе этерификации используют металлсодержащие соединения, известные из уровня техники как катализаторы этерификации. Примерами таких катализаторов служат, но не ограничиваются ими, соединения: титана, олова, циркония и т.д. Предпочтительными являются соединения титана (IV), например, тетраизопророксид титана, тетраизобутоксид титана и композиции, полученные реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием, раскрытых, например, в EP1035916, US8232222. Количество используемого катализатора составляет от 0,01 до 1% масс. включительно, предпочтительно от 0,1 до 0,25% масс.

В процессе получения эфира на стадии этерификации необязательно используют сорбенты для уменьшения цветности конечного продукта за счет адсорбции окрашивающих примесей гликоля. В качестве сорбентов используют любые известные из уровня техники сорбенты, например, активированные угли, цеолиты, перлиты. Количество используемого сорбента составляет от 0,01 до 2% масс. включительно, предпочтительно от 0,1 до 1% масс.

Температуру этерификации варьируют в зависимости от активности используемого катализатора в диапазоне от 150 до 300°C включительно, предпочтительно, от 180 до 250 °C.

Давление на стадии этерификации составляет от 30 до 100 кПа включительно, предпочтительно от 40 до 70кПа. Такое понижение давления на стадии этерификации необходимо для ускорения (интенсификации) отвода образующейся в ходе реакции воды, которая является каталитическим ядом.

Стадию этерификации проводят в инертной атмосфере. В качестве инертного газа используют азот, аргон, гелий, диоксид углерода и т.п.

Длительность стадии этерификации составляет от 3 до 10 часов включительно, предпочтительно от 6 до 7 часов.

В соответствии с настоящим изобретением, процесс этерификации проводят в

реакционном сосуде, в качестве которого используют реактор, оснащенный нагревательным элементом с перемешивающим устройством в виде мешалки или циркуляционного насоса, и пароотводной трубкой, использующейся для отведения реакционной воды из реактора в виде азеотропной смеси со спиртом. По окончании реакции этерификации проводят отгонку непрореагировавшей органической кислоты в течение промежутка времени от 0,5 до 2 часов включительно, предпочтительно от 0,5 до 1 часа путем понижения давления от 40 до 2 кПа, предпочтительно до 7-5 кПа.

Полученная в результате описанной выше стадии этерификации масса представляет собой сырой эфир и содержит целевой продукт – эфир, сорбент, катализатор, остатки непрореагировавшей кислоты, окрашивающие примеси и пероксидные соединения, образующиеся в процессе этерификации.

Стадия b) Осветление эфира

Перед проведением стадии осветления полученную массу со стадии a) этерификации фильтруют с целью отделения сорбента в случае его использования.

Стадию осветления эфира проводят после этерификации путем обработки сырого эфира пероксидом водорода и метасиликатом щелочного металла.

В качестве метасиликата щелочного металла используют метасиликаты натрия или калия, или их смеси. Предпочтительно используют метасиликат натрия.

Метасиликат щелочного металла используют как в виде твердой соли, в том числе в виде кристаллогидрата с общей формулой $M_2SiO_3 \cdot nH_2O$, где М представляет собой калий или натрий, n представляет собой число в диапазоне от 0 до 10, предпочтительно от 7 до 10, более предпочтительно от 8 до 9, так и в виде водного раствора с концентрацией от 0 до 100% масс., предпочтительно от 30 до 60% масс., более предпочтительно от 40 до 50% масс.

Метасиликат щелочного металла используют в количестве от 0,01 до 2,0% масс. включительно, предпочтительно от 0,05 до 1% масс., более предпочтительно от 0,2 до 0,3% масс.

Пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде. В качестве пероксида водорода можно использовать его растворы в любой товарной форме (10%, 30%, 50%). Пероксид водорода используют в количестве от 0,01 до 5% масс. включительно, предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс.

Добавление метасиликата щелочного металла и пероксида водорода проводят в любом порядке исходя из технологического удобства, в том числе в смеси, до достижения температуры стадии осветления.

Температура стадии осветления составляет от 70 до 200 °С включительно, предпочтительно от 100 до 150°С. В том случае, если температура стадии осветления будет менее 70°С, то осветление будет менее эффективным вследствие того, что происходит снижение активности кислорода в комплексе метасиликата щелочного металла и пероксида водорода. В том случае, если температура стадии осветления будет более 200°С, в системе начнут протекать побочные реакции окисления продуктов реакции, что, в свою очередь, приведет к увеличению цветности целевого эфира. Кроме того, при повышении

температуры свыше 200°C увеличивается скорость разложения комплекса метасиликата щелочного металла и пероксида водорода, вследствие чего снижается степень осветления продукта.

Стадию осветления осуществляют при давлении в диапазоне от 50 до 150 кПа включительно, предпочтительно от 90 до 110 кПа.

Длительность стадии осветления составляет от 0,5 до 1,5 часов включительно, предпочтительно от 1 до 1,16 часа с момента достижения вышеуказанных температур. При длительности стадии осветления менее 0,5 часа не достигается требуемая пониженная цветность целевого эфира. Проведение стадии осветления в течение более 1,5 часов обычно не дает дополнительных преимуществ в снижении цветности целевого эфира.

Полученная после стадии осветления масса содержит целевой продукт – эфир, катализатор, остатки непрореагировавшей кислоты, а также смесь различных органических кислот и спиртов, образующихся в результате последовательных стадий окисления пероксидом водорода и разложения метасиликатом натрия органических пероксидов, полученных на стадиях этерификации и окисления.

Стадия с) Нейтрализация

Стадию нейтрализации проводят с целью удаления из эфира остатков непрореагировавшей кислоты, а также кислот, образующихся на стадии осветления.

В качестве нейтрализующих агентов используют известные из уровня техники щелочные растворы, например, гидроксида натрия, карбоната натрия и т.д.

Количество нейтрализующего агента обычно составляет от 0,5 до 3 моль на моль оставшейся кислоты и кислоты, образующейся на стадии b), предпочтительно от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся и образующихся кислот. Предпочтительно процесс нейтрализации осуществляют при температуре от 50 до 90 °С и атмосферном давлении.

После окончания стадии нейтрализации, масса содержит целевой продукт, гидролизированный катализатор, соли органических кислот и воду.

Стадия d) Фильтрация и осушка эфира

Для очистки эфира от остатков гидролизованного на стадии нейтрализации катализатора и солей органических кислот проводят фильтрацию в любых известных из уровня техники аппаратах - фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, способными отделить твердую фазу от целевого продукта.

Фильтрацию сырого эфира проводят при температуре от 50 до 90 °С включительно.

С целью удаления из полученного сложного эфира воды и/или ее паров проводят процесс осушки указанного эфира. Процесс осушки можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ (экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонка, выпаривание и т.д.), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой.

Предпочтительно осушку осуществляют при температуре от 105 до 115 °С и давлении от 5 до 10 кПа.

Полученный в соответствии с настоящим изобретением продукт представляет собой бесцветную прозрачную маслянистую жидкость сложного эфира гликоля и органической кислоты.

Более подробно изобретение поясняется фигурой 1, на которой представлена технологическая схема получения сложного эфира на основе гликолей, где **Р-1** - реактор этерификации, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, **Т-2, Т-5** - конденсаторы, **Е-3** - сепаратор, **Н-4** - насос, **Ф-6, Ф-8** - фильтры, **Р-7** - реактор осветления эфира, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством.

Представленная на **Фиг.** схема является примером осуществления настоящего изобретения и не ограничивает его.

Сложный эфир на основе гликолей получают с помощью последовательных стадий, представленных ниже:

1) в соответствии со способом согласно настоящему изобретению органическую кислоту, гликоль, катализатор – тетраизопропоксид титана - и, необязательно, сорбент вводят в реактор этерификации **Р-1**, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством;

2) далее реакцию смесь исходных компонентов в реакторе **Р-1** нагревают до начальной температуры 180-205 °С;

3) при достижении температуры 180-205°С начинают понижать давление в системе с 100 до 70 кПа;

4) при достижении температуры 180-205 °С и давлении 700 мбар пары воды и органической кислоты через паропровод поступают в конденсатор **Т-2**, где конденсируются и поступают в сепаратор **Е-3**, при этом в сепараторе **Е-3** происходит разделение смеси на две фазы: нижнюю водную и верхнюю органическую фазу;

6) полученную смесь воды и органической кислоты периодически удаляют (сливают) из сепаратора **Е-3** с использованием насоса **Н-4**;

7) для ускорения процесса и увеличения селективности получения целевого продукта, через 0,5 часа после начала нагрева температуру в реакторе этерификации **Р-1** повышают с 180-205 °С до 205-210°С, через 1,5 часа после начала нагрева температуру повышают до 215-220 °С. Давление в системе понижают до 30 кПа;

8) через 5 часов после нагрева реакционной массы реакция этерификации завершается. В реакторе этерификации проводят отгонку непрореагировавшей кислоты. Для этого, вакуумным насосом понижают давление в сепараторе **Е-3** до 15 кПа, еще через 0,5 часа понижают давление до 5 кПа. Во время понижения давления кислота начинает интенсивно испаряться из реактора **Р-1**, попадая по паропроводу сначала в конденсатор **Т-2**, затем в сепаратор **Е-3**;

9) через 6 часов после нагрева реакционную массу выгружают из реактора **Р-1**;

10) полученный эфир при необходимости фильтруют от сорбентов с помощью фильтра **Ф-6**;

- 11) отфильтрованный эфир переливают в реактор **P-7**, где проводят стадии осветления, нейтрализации и осушки эфира;
- 12) к отфильтрованному с помощью фильтра **Ф-6** эфиру добавляют пероксид водорода и метасиликат щелочного металла;
- 13) далее реакционную массу в реакторе **P-7** нагревают до температуры 100-110°C;
- 14) при достижении температуры 100-110 °C проводят процесс осветления в течение 1 часа;
- 15) по окончании стадии осветления проводят процесс нейтрализации в реакторе **P-7**;
- 16) во время проведения процесса нейтрализации эфир обрабатывают водным раствором нейтрализующего агента и водой для удаления остатков кислоты;
- 17) далее эфир осушают в **P-7** с целью удаления остатков воды и фильтруют в **Ф-8** с целью отделения твердой фазы (катализатора и солей органических кислот).

Идентификацию полученного продукта осуществляли методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Полученный продукт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость – сложный эфир гликоля и органической кислоты, который характеризуется низкими показателями цветности, кислотным и перекисным числами и может быть использован в качестве пластификатора в производстве изделий, в частности, многослойного стекла.

В производстве многослойных стекол пластификатор используют в составе пленки, скрепляющей силикатные или органические стекла в количестве от 10 до 60% масс. Состав и способ производства пленок для многослойного стекла описаны, например, в следующих документах: WO2009047222, WO2011078313, CN101637991, WO2011006849 и т.д., причем сложный эфир на основе гликолей может использоваться как в качестве основного пластификатора, так и как дополнительный пластификатор. Пленки, содержащие сложный эфир на основе гликолей могут использоваться не только в качестве промежуточного слоя в многослойном стекле, но и в качестве клеевой пленки в фотоэлектрическом модуле, как, например, указано в RU2600358.

Осуществление изобретения

Методы исследования эфира

Определение кислотного числа эфира проводили по ГОСТ 8728-88.

Определение перекисного числа эфира проводили по ГОСТ 26593-85.

Определение цветности эфира проводили по ASTM D 1209-05.

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия)

Качественный анализ состава получаемой реакционной массы осуществляли с использованием ИК-спектроскопии методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью ИК-Фурье спектрометра Varian Excalibur HE 3600, приставка НПВО Pike Miracle (материал кристалла - ZnSe/алмаз).

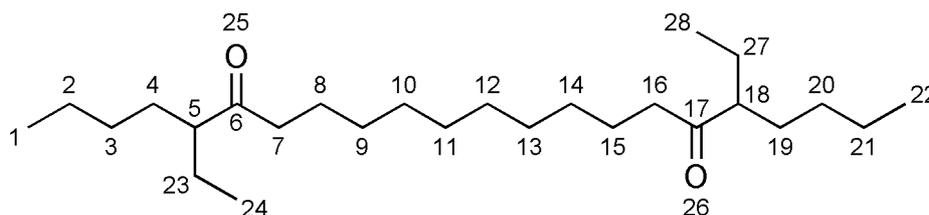
Диапазон сканирования: 4000-400 см⁻¹, количество сканирований - 32, спектральное разрешение - 4 см⁻¹. Образцы анализировались без предварительной пробоподготовки.

Идентификацию полученного продукта проводили путем сравнения полученного ИК-спектра с коммерчески доступным образцом 2-этилгексаноата триэтиленгликоля.

Отнесение полос в ИК-спектре: 1731 (-C=O в сложном эфире), 1252, 1172, 1120 (-C-O- в сложном эфире), 2959, 2873, 1459 (CH₂), 2933, 1382 (CH₃), 1041 (-C-O в простом эфире).

Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопии)

Качественный состав образцов реакционной массы определяли методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода (¹H ЯМР) высокого разрешения с помощью прибора Bruker Avance III (400 МГц). Для проведения исследований образец массой 30 мг растворяли в 0,6 мл дейтерированного хлороформа (CHCl₃-d). Количество сканирований на ядрах ¹H - 4.



Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.84-0.89 (м, C1H₃, C22H₃, C24H₃, C28H₃, J=7.47); 1.19-1.34 (м, C2H₂, C3H₂, C20H₂, C21H₂); 1.39-1.66 (м, C4H₂, C19H₂, C23H₂, C27H₂, J=7,3); 2,25-2,32 (м, C5H₁, C18H₁, J=5,36); 3.63 (с, C11H₂, C12H₂); 3.68 (т, C9H₂, C14H₂, J=4,87); 4.23 (т, C8H₂, C15H₂).

Пример 1. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия и пероксидом водорода

В стальной реактор объемом 15 литров, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 5100 грамм 2-этилгексановой кислоты, 2040 грамм триэтиленгликоля, добавили 71,4 грамма сорбента, в качестве которого использовали активированный уголь и 17,9 грамм тетраизопропоксида титана (IV).

Реакцию проводили в потоке инертного газа - азота - с расходом 25 л/ч.

Нагрели реакционную массу до температуры 205 °С и снизили давление в системе до 70 кПа. Через 0,5 часа после начала нагрева температуру повысили до 210 °С, давление при этом понизили до 60 кПа.

Через 1,5 часа после начала нагрева понизили давление в реакторе до 400 мбар, а температуру повысили до 215 °С.

Через 5 часов после начала нагрева для отгонки непрореагировавшей кислоты понизили давление в системе до 15 кПа еще через 0,5 часа понизили давление в реакторе до 5 кПа.

Через 6 часов после начала нагрева реакционную массу охладили.

Из реактора этерификации выгрузили 5500 грамм реакционной массы, содержащей 3,0% масс. 2-этилгексановой кислоты, 1,32% масс. 2-этилгексаноата триэтиленгликоля, 3,0% воды и 92,0% масс. ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля.

Затем предварительно отфильтрованную от сорбента реакционную массу загружали

в стальной реактор объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом. К реакционной массе последовательно добавляли метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) и 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,2% масс. и 0,1% масс. соответственно.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105 °С. Нагрев продолжали 1 час.

Очистка реакционной массы, содержащей осветленный эфир, после проведения стадии осветления, включала также нейтрализацию оставшейся после кислоты, а также образованной на стадии осветления кислоты, в эфире нейтрализующим агентом, в качестве которого использовали водный раствор гидроксида натрия. Количество гидроксида натрия составляло от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты. Процесс нейтрализации проводили при температуре 85 °С и атмосферном давлении в течение 0,5 часа.

С целью удаления из полученного эфира - ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля - остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115 °С и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 30 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,08 мг КОН/г и перекисное число 0,19 ммоль О/кг.

Пример 2. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира пероксидом водорода

Проводили согласно Примеру 1, за исключением того, что после фильтрации от сорбента к реакционной массе добавляли 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,1% масс.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 120 °С. Нагрев продолжали 1 час. Нейтрализацию и осушку проводили согласно Примеру 1.

В результате получили эфир, имеющий цветность 27 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,37 мг КОН/г и перекисное число 8,50 ммоль /кг.

Пример 3. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия

Проводили согласно Примеру 1, за исключением того, что после фильтрации от сорбента к реакционной массе добавляли метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) в количестве 0,2% масс.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105 °С. Нагрев продолжали 1 час. Нейтрализацию и осушку проводили согласно Примеру 1.

В результате получили эфир, имеющий цветность 97 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 2,30 мг КОН/г и перекисное число менее 0,10 ммоль О/кг.

Пример 4 (сравнительный). Получение эфира с использованием сорбента без использования стадии осветления

Предварительно отфильтрованную от сорбента реакционную массу, полученную после этерификации, загружали в стальной реактор объемом 15 л, снабженный

нагревательным элементом, для последующей очистки от избытка кислоты.

Очистка реакционной массы, содержащей эфир, включала нейтрализацию оставшейся кислоты в эфире нейтрализующим агентом, в качестве которого использовали водный раствор гидроксида натрия. Количество гидроксида натрия составляло от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты. Процесс нейтрализации проводили при температуре 85°C и атмосферном давлении в течение 0,5 часа.

С целью удаления из полученного эфира – ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля – остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115°C и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 100 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,73 мг КОН/г и перекисное число 0,40 ммоль О/кг.

Пример 5. Получение эфира с использованием сорбента, проведение стадии осветления эфира пероксидом водорода после стадии нейтрализации кислоты

Предварительно отфильтрованную от сорбента реакционную массу, полученную после этерификации, загружали в стальной реактор объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом для последующей очистки от избытка кислоты.

Очистка реакционной массы включала нейтрализацию оставшейся кислоты в эфире нейтрализующим агентом, в качестве которого использовали водный раствор гидроксида натрия. Количество гидроксида натрия составляло от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты.

Процесс нейтрализации проводили при температуре 85°C и атмосферном давлении в течение 0,5 часа.

Затем к эфиру добавляли 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,1% масс.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105°C. Нагрев продолжали 1 час.

С целью удаления из полученного эфира – ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля – остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115°C и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 23 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,24 мг КОН/г и перекисное число 18,6 ммоль О/кг.

Пример 6. Получение эфира с использованием сорбента, одновременное проведение стадии осветления эфира пероксидом водорода и стадии нейтрализации кислоты гидроксидом натрия

Предварительно отфильтрованную от сорбента реакционную массу, полученную после этерификации, загружали в стальной реактор объемом 15 л, снабженный

нагревательным элементом для последующей очистки от избытка кислоты.

К эфиру добавляли 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,1% масс. и водный раствор гидроксида натрия. Количество гидроксида натрия составляло от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105 °С. Нагрев продолжали 1 час.

С целью удаления из полученного эфира – ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля – остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115 °С и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 28 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,86 мг КОН/г и перекисное число 4,9 ммоль О/кг.

Пример 7. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира пероксидом водорода, нейтрализация кислоты карбонатом натрия

Проводили согласно Примеру 1, за исключением того, что после фильтрации от сорбента к эфиру добавляли 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,1% масс.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105 °С. Нагрев продолжали 1 час.

Затем полученный эфир обрабатывали 15%-ым раствором карбоната натрия (Na_2CO_3), в количестве 1,5 до 2,0 моль на моль оставшейся кислоты.

С целью удаления из полученного эфира – ди- 2-этилгексаноата триэтиленгликоля – остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115 °С и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 50 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 1,95 мг КОН/г и перекисное число 1,48 ммоль О/кг.

Пример 8. Получение эфира без использования сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия и пероксидом водорода

Проводили согласно Примеру 1, за исключением того, что на стадию этерификации не добавляли сорбент.

Затем эфир загружали в стальной реактор объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом. К эфиру последовательно добавляли метасиликат натрия ($Na_2SiO_3 \times 9H_2O$) и 37%-ый раствор пероксида водорода (H_2O_2) в количестве 0,2% масс. и 0,1% масс. соответственно.

Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании до температуры 105 °С. Нагрев продолжали 1 час.

Очистка реакционной массы, содержащей осветленный эфир, после проведения

стадии осветления, включала также нейтрализацию оставшейся после отгонки кислоты, а также кислоты, образующейся на стадии осветления, в эфире нейтрализующим агентом, в качестве которого использовали водный раствор гидроксида натрия. Количество гидроксида натрия составляло от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты. Процесс нейтрализации проводили при температуре 85°C и атмосферном давлении в течение 0,5 часа.

С целью удаления из полученного эфира – ди- 2-этилгексаноата триэтиленгликоля – остатков воды проводили процесс осушки указанного эфира при температуре от 105 до 115 °С и давлении от 10 до 5 кПа.

Полученный продукт отфильтровали от твердых примесей с применением фильтрующего агента (Decofill) в количестве 1% масс.

В результате получили эфир, имеющий цветность 30 ед. по Pt-Co шкале, кислотное число 0,1 мг КОН/г и перекисное число 0,63 ммоль О/кг.

В Таблице 1 представлены характеристики осветленных эфиров по Примерам 1-8, а также характеристики исходного, неосветленного эфира.

Результаты анализов	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Исходная реакционная масса	Норма *
Кислотное число, мг КОН/г в-ва	0,08	0,37	2,30	0,73	0,24	0,86	1,95	0,1	10,00	0,1
Перекисное число, ммоль О/кг в-ва	0,19	8,50	<0,10	0,40	18,60	4,90	1,48	0,63	5,90	1,5
Цветность, Pt-Co	30,0	27,0	97,0	100,0	23,0	28,0	50,0	30,0	> 505	30

Таблица 1 – Характеристики осветленных эфиров.

* приведены данные коммерчески доступного эфира – ди-2-этилгексаноата триэтиленгликоля

Пример 1. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия и пероксидом водорода

Пример 2. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира пероксидом водорода

Пример 3. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия

Пример 4 (сравнительный). Получение эфира с использованием сорбента без использования стадии осветления

Пример 5. Получение эфира с использованием сорбента, проведение стадии осветления эфира пероксидом водорода после стадии нейтрализации кислоты

Пример 6. Получение эфира с использованием сорбента, одновременное проведение стадии осветления эфира пероксидом водорода и стадии нейтрализации кислоты гидроксидом натрия

Пример 7. Получение эфира с использованием сорбента, осветление эфира пероксидом водорода, нейтрализация кислоты карбонатом натрия

Пример 8. Получение эфира без использования сорбента, осветление эфира метасиликатом натрия и пероксидом водорода

Из данных Таблицы 1 видно, что использование на стадии осветления только метасиликата натрия (Пример 3) или только пероксида водорода (Пример 2) не позволяют получить эфир с требуемыми характеристиками. Для получения эфира с низким содержанием кислот и перекисей, а также сниженной цветностью необходимо совместное использование на стадии осветления пероксида водорода и метасиликата натрия, а именно осуществление обработки сырого эфира пероксидом водорода и метасиликатом щелочного металла при нагреве и выдерживании в течение промежутка времени (Пример 1). При этом технический результат достигается только в случае использования метасиликата натрия, т.к. другие соединения, схожие по природе с метасиликатом натрия (соль сильного основания и слабой кислоты), в качестве агента, разлагающего перекиси, на стадии осветления не позволяют получить эфир с удовлетворительными характеристиками (Пример 7).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сложных эфиров гликоля и органических кислот включающий следующие стадии:

этерификация гликоля и органической кислоты в присутствии металлсодержащего катализатора и, необязательно, сорбента, с последующей отгонкой непрореагировавшей кислоты, с получением сырого эфира;

b) осветление сырого эфира с получением осветленного эфира;

c) нейтрализация кислых соединений (остатков непрореагировавшей кислоты и кислот, образующихся на стадии b)) в осветленном эфире путем обработки нейтрализующим агентом;

d) фильтрация и осушка эфира с получением сложного эфира на основе гликолей, отличающийся тем, что осветление эфира проводят совместной обработкой пероксидом водорода и метасиликатом щелочного металла при нагреве и выдерживании.

2. Способ по п.1, в котором дополнительно отфильтровывают сорбент в случае его применения.

3. Способ по п.1, где в качестве метасиликата щелочного металла используют соединение общей формулой M_2SiO_3 или их смеси.

4. Способ по п.2, где M представляет собой натрий и калий.

5. Способ по п.1, где метасиликат щелочного металла используют в количестве от 0,01 до 2,0% масс., предпочтительно от 0,05 до 1% масс., более предпочтительно от 0,2 до 0,3% масс.

6. Способ по п. 2, где метасиликат щелочного металла представляет собой твердую соль, кристаллогидрат или водный раствор.

7. Способ по любому из пп. 2-3 или 5, где метасиликат щелочного металла представляет собой соединение с общей формулой $Na_2SiO_3 \times nH_2O$, где n представляет собой число в диапазоне от 0 до 10, предпочтительно от 7 до 10, более предпочтительно от 8 до 9.

8. Способ по п. 6, где метасиликат щелочного металла представляет собой водный раствор с концентрацией от 0 до 100% масс., предпочтительно от 30 до 60% масс., более предпочтительно от 40 до 50% масс.

9. Способ по п. 1, где в качестве гликолей используются двухатомные спирты, содержащие до 20 атомов углерода.

10. Способ по п. 8, где гликоль выбирают из: этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, моно-, ди- или трипропиленгликолей, бутиленгликолей, 2,2,4-триметилпентандиола, 1,2-циклогександиметанола, 1,4-циклогександиметанола.

11. Способ по п. 9, где гликоль предпочтительно представляет собой диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и триэтиленгликоль.

12. Способ по п.1, где в качестве органической кислоты используют линейные и разветвленные, алифатические или ароматические кислоты, содержащие от 3 до 20 атомов углерода.

13. Способ по п.11, где органическую кислоту выбирают из: гептановой, 2-этилгексановой, пропионовой, н-масляной, изомасляной, н-валериановой, 2-метилмасляной, бензойной, 2-метилфенильной кислот.

14. Способ по п.12, где органическая кислота представляет собой 2-этилгексановую кислоту.

15. Способ по п.1, где соотношение органическая кислота:гликоль составляет от 1:1 до 4:1, предпочтительно 2,6:1.

16. Способ по п.1, где в качестве металлсодержащего катализатора соединения титана, олова, циркония, предпочтительно соединения титана (IV).

17. Способ по п.1, где соединение титана представляет собой тетраизопропоксид титана, тетраизобутоксид титана или композицию, полученную реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием.

18. Способ по п.16, где соединение титана представляет собой тетраизопропоксид титана.

19. Способ по п.15, где количество используемого катализатора составляет от 0,01 до 1% масс., предпочтительно от 0,1 до 0,25% масс.

20. Способ по п. 1, где температура этерификации составляет от 150 до 300°C включительно, предпочтительно от 180 до 250°C.

21. Способ по п.1, где длительность стадии этерификации составляет от 3 до 10 часов включительно, предпочтительно от 6 до 7 часов.

22. Способ по п.1, где давление на стадии этерификации составляет от 30 до 100 кПа включительно, предпочтительно от 40 до 70 кПа.

23. Способ по п.1, где сорбент представляет собой активированные угли, цеолиты, перлиты.

24. Способ по п. 22, где количество используемого сорбента составляет от 0,01 до 2% масс., предпочтительно от 0,1 до 1% масс.

25. Способ по п.1, где температура стадии осветления составляет от 70 до 200 °C включительно, предпочтительно от 100 до 150 °C.

26. Способ по п.1, где давление на стадии осветления составляет от 50 до 150 кПа включительно, предпочтительно от 90 до 110 кПа.

27. Способ по п.1, где выдержка на стадии осветления составляет от 0,5 до 1,5 часов включительно, предпочтительно от 1 до 1,16 часа.

28. Способ по п.1, где пероксид водорода используют в количестве от 0,01 до 5% масс., предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс.

29. Способ по п. 27, где пероксид водорода представляет собой раствор с концентрацией 10%, 30% или 50%.

30. Способ по п.1, где на стадии нейтрализации в качестве нейтрализующего агента используют щелочные растворы.

31. Способ по п. 1, где количество нейтрализующего агента составляет от 0,5 до 3 моль на моль оставшейся после отгонки непрореагировавшей кислоты и кислоты, образовавшейся на стадии в), предпочтительно от 1 до 1,5 моль на моль кислоты.

32. Способ по п.30, где на стадии нейтрализации в качестве нейтрализующего агента используют растворы гидроксида натрия, карбоната натрия.

33. Способ по п. 1, где процесс нейтрализации проводят при температуре от 50 до 90 °С включительно.

34. Способ по п. 1, где процесс фильтрации сырого эфира проводят при температуре от 50 до 90 °С включительно.

35. Способ по п. 1, где процесс осушки проводят при температуре от 105 до 115°С включительно.

36. Способ по п. 1, где процесс осушки проводят при давлении от 5 до 10 кПа включительно.

По доверенности

ФИГ.1

