

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039919**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.28

(21) Номер заявки
202090747

(22) Дата подачи заявки
2017.09.26

(51) Int. Cl. **C07C 67/08** (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(43) 2020.06.30

(86) PCT/RU2017/000708

(87) WO 2019/066671 2019.04.04

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

(56) US-A-2976030
US-A-2494133
US-A1-20140275612
US-A-6087527
CA-A1-2207111
US-B1-9688838
WO-A1-2016043616

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

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

(57) Изобретение относится к области получения сложных эфиров на основе терефталевой кислоты, используемых в качестве пластификаторов для поливинилхлоридных пластических масс. В изобретении раскрыт способ, в соответствии с которым на стадии этерификации кислоты спиртом используют два катализатора различной природы, а именно металлсодержащий катализатор и кислотный катализатор, которые добавляют последовательно. Технический результат настоящего изобретения заключается в увеличении конверсии терефталевой кислоты до 100%, а также в снижении количества побочных продуктов в процессе получения сложного эфира дикарбоновой кислоты. Получаемый эфир характеризуется низким кислотным числом и низким значением показателя цветности.

B1

039919

039919

B1

Настоящее изобретение относится к производству сложноэфирных пластификаторов, используемых в производстве поливинилхлоридных (ПВХ) пластических масс. В частности, изобретение относится к сложным эфирам терефталевой кислоты, полученным путем этерификации терефталевой кислоты спиртами.

Уровень техники

Способы получения пластификаторов на основе эфиров терефталевой кислоты путем этерификации кислоты спиртом общеизвестны в патентной и другой научной литературе. Также общеизвестны стадии данного процесса и их последовательность, а именно стадия этерификации, затем отгонка избытка спирта, нейтрализация кислых примесей и последующая стадия сушки и фильтрации.

Реакции этерификации являются катализируемыми. Из уровня техники известно использование в качестве катализаторов неорганических и органических металлсодержащих соединений, в частности соединений титана. Высокая активность и селективность титансодержащих катализаторов, их хорошая растворимость, отсутствие при их использовании кислых сточных вод, вызывающих коррозию аппаратуры, послужили причинами значительного распространения этих катализаторов в промышленной практике.

Например, в заявках US 20070161815 и WO 2008094396 раскрыт способ этерификации терефталевой кислоты (ТФК) спиртом, содержащим от 6 до 10 атомов углерода, в присутствии тетраизопропоксида титана (ТИПТ) в качестве катализатора в количестве 0,2 мас.%, при атмосферном давлении, температуре 180-225°C и времени от 8 до 9 ч. Недостатком данного способа является длительность процесса этерификации.

В патентах CN 102807491 и CN 105130804 описан процесс этерификации карбоновых кислот низкомолекулярными спиртами с количеством атомов углерода меньше 7 для получения сложноэфирных пластификаторов или их композиций. Способ по указанным патентам также не лишен недостатков, в частности, высокие температуры от 210 до 230°C и более, давление, выбранное в диапазоне от 8 до 10 атм.

Известно, что этерификацию в присутствии металлсодержащих катализаторов осуществляют при сравнительно высоких температурах и давлении и зачастую в течение длительного промежутка времени, что влечет за собой увеличение энергетических и сырьевых затрат. Альтернативой металлсодержащим катализаторам, требующим больших энергетических затрат на стадии этерификации, являются активные, имеющие низкую стоимость, сильные протонные кислоты. В отличие от металлсодержащих катализаторов протонные кислоты позволяют проводить этерификацию быстрее, при менее высоких температурах и давлении, с высокой конверсией исходной кислоты. В качестве кислотных катализаторов для реакции этерификации используют серную, фосфорную, азотную, паратолуолсульфоновую, метасульфоновую, этансульфоновую, пропансульфоновую, бутансульфоновую кислоты, различные ионообменные смолы и их комбинацию.

Однако протонные кислоты в качестве катализаторов не лишены существенных недостатков. Среди них можно отметить невысокую селективность, обусловленную способностью ускорять побочные реакции, которые, в свою очередь, влияют на цветность целевого продукта, необходимость нейтрализации катализатора. Кроме того, применение кислотного катализатора приводит к коррозии используемого в процессе этерификации стального оборудования.

В заявке CN 104072365 для реакции этерификации в качестве катализатора используется серная кислота в соотношении серная кислота:спирт, равном 1:3. В данном случае обеспечиваются высокие скорости процесса (длительность реакции составляет от 4,5 до 5 ч) при температуре около 200°C. Однако недостатки, связанные с образованием большого количества побочных продуктов, и соответственно, сложностью выделения целевого продукта остаются не устраненными. Также в заявке нет информации о качестве и свойствах целевого продукта, в частности, отсутствуют сведения о кислотном числе и цветности готового продукта.

Кислотное число указывает на количество непрореагировавшей карбоновой кислоты и характеризует полноту реакции. При этом высокое содержание кислот приводит к преждевременному пожелтению изделий, что сокращает срок их эксплуатации. Цветность пластификатора, в свою очередь, оказывает влияние на оптические свойства конечного изделия. Высокая цветность пластификатора не позволяет получить прозрачные и белоснежные конечные изделия, что существенно ограничивает область применения пластификатора.

Таким образом, качественный пластификатор должен характеризоваться как можно меньшими показателями цветности и низким кислотным числом.

Все перечисленные недостатки, связанные с использованием отдельно как кислотных, так и отдельно металлсодержащих катализаторов стимулировало поиск новых катализаторов реакции этерификации. Из уровня техники известны различные варианты сложных каталитических систем и способов их ввода в реактор. Такие системы, как правило, позволяют снизить негативное влияние отдельно взятого катализатора и добиться синергетического эффекта в минимизации образования побочных продуктов, увеличении качества получаемого сложноэфирного пластификатора, а также интенсификации процесса этерификации.

Так, в заявке WO 201179952 предложена сложная каталитическая система, состоящая из соединения металла, выбранного из титана, олова или циркония, а также кислоты, выбранной из сернистой, фосфористой и/или фосфорноватистой кислоты. Добавление в реактор каталитической системы из двух компонентов производят одновременно. Таким образом, авторы данной заявки добиваются увеличения скорости реакции и возможности проведения процесса в условиях с меньшими температурами (от 160 до 220°C) и давлением (от 4 до 7 атм). Однако согласно изобретению для достижения такого технического результата необходимо сложное реакторное оборудование. Кроме того, добавление кислотных катализаторов и катализаторов на основе металлов в начале реакции приведет к увеличению образования побочных продуктов (простых эфиров) и, как следствие, снижению выхода конечного продукта.

Как говорилось ранее, способ введения катализатора в реактор оказывает существенное влияние на процесс этерификации. Следует отметить, что способы последовательного (поэтапного) ввода катализаторов имеют ряд преимуществ, в частности, обуславливают добавление оптимальных количеств катализаторов, способствуют увеличению конверсии, снижению образования побочных продуктов и увеличению скорости процесса.

В патенте CN 102824929 для реакции этерификации и получения сложноэфирных пластификаторов предложена многокомпонентная каталитическая система, состоящая из двух катализаторов, каждый из которых также включает несколько компонентов. В одном из вариантов осуществления изобретения первый катализатор представляет смесь из ионной жидкости в количестве 70-95 мас.% и соединения металла в количестве 5-30 мас.%, при этом второй катализатор на 60-80% состоит из титансодержащего соединения и на 20-40% другого металлического соединения. Способ ввода первого и второго катализатора основан на последовательном добавлении: первый катализатор вводится в реактор на начальной стадии этерификации, второй катализатор вводится при достижении температуры 160-220°C. Очевидно, что из-за сложности состава такой каталитической системы она становится не применимой для крупнотоннажного производства пластификаторов.

Близким к настоящему изобретению решением в части добавления катализаторов и параметров технологического процесса является способ получения сложных эфиров пластификаторов для ПВХ, раскрытый в патенте US 6355817. Особенностью описываемого способа является поэтапное добавление катализаторов этерификации, в котором на первом этапе добавляют металлсодержащий катализатор, на втором этапе добавляют металлсодержащий катализатор, отличный от первого. Общее количество добавляемой каталитической системы составляет 0,45 мас.%.

Однако несмотря на схожесть в осуществлении процесса этерификации, присутствуют существенные различия, в частности использование фталевой кислоты, соединения которой обладают высоким показателем токсичности, а также спирта с количеством атомов углерода более 6, тогда как в настоящем изобретении необходимым является использование терефталевой кислоты и низших спиртов с количеством атомов углерода от 1 до 6. Кроме того авторами US 6355817 не указаны свойства получаемого продукта.

Таким образом, известные из уровня техники катализаторы этерификации и способы их ввода в реактор не позволяют достичь 100% конверсии ТФК, снижения образования побочных продуктов, а также не позволяют снизить время проведения процесса (порядка 4-5 ч), температуру (от 180-200°C) и давление (от 4 до 7 атм).

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сложных эфиров терефталевой кислоты с высокой конверсией кислоты, низким содержанием побочных продуктов (дибутиловый эфир, моноэфир, бутиловый эфир паратолуолсульфокислоты (БПТС)).

Технический результат настоящего изобретения заключается в увеличении конверсии терефталевой кислоты до 100%, а также в снижении количества побочных продуктов в процессе получения сложных эфиров терефталевой кислоты, как следствие увеличения выхода целевого продукта. Дополнительным техническим результатом является низкое кислотное число (1,4 мг КОН/г), а также низкое значение показателя, характеризующего цветность полученного сложного эфира терефталевой кислоты.

Задача решается и технический результат достигается за счет использования на стадии этерификации, протекающей в одном реакционном сосуде, двух катализаторов разной природы, добавляемых последовательно: металлсодержащего катализатора на первом этапе и кислотного катализатора на втором этапе этерификации.

Авторами настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что использование металлсодержащего катализатора на первом этапе и кислотного катализатора на втором этапе процесса этерификации позволяют получить продукт со сниженными количествами примесей, низким кислотным числом, а также низкой цветностью. Кроме того, высокая конверсия (100%) терефталевой кислоты достигается при температуре от 180 до 200°C включительно, давлении от 4 до 7 атм и длительности реакции от 4 до 5,5 ч, что является оптимальными для 100% конверсии ТФК условиями проведения процесса. При этом общее количество каталитической системы, включающей металлоорганический и кислотный катализатор, составляет не более 0,7 мас.%, что не превышает общепринятые в данной технической области concentra-

ции катализаторов (металлорганического или кислотного отдельно).

Описание фигур

Для пояснения технических решений, раскрывающих сущность предлагаемого изобретения, приведена фиг. 1, на которой представлена схема установки получения сложного эфира терефталевой кислоты.

Изобретение поясняется более фиг. 1, на которой представлена технологическая схема получения сложного эфира терефталевой кислоты, где R-1 - реактор этерификации, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством M1, T-1 - конденсатор, S-1 - сепаратор, E-1 - емкость для подачи второго катализатора, E-2 - емкость для абсолютного спирта, Н-1 - насос. Представленная на фиг. 1 схема является примером осуществления настоящего изобретения и не ограничивает его конкретными деталями данного раскрытия.

Сложный эфир терефталевой кислоты получают с помощью последовательных стадий, представленных ниже:

1) в соответствии со способом согласно настоящему изобретению терефталевую кислоту, спирт, металлсодержащий катализатор и необязательно адсорбент вводят в реактор этерификации R-1, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством M-1;

2) далее реакционную смесь исходных компонентов в реакторе R-1 нагревают до начальной температуры 160-185°C;

3) при достижении давления в реакторе R-1 в диапазоне от 4 до 7 атм приоткрывают клапан V-1 для выхода паров азеотропной смеси спирт-вода;

4) пары воды-спирта через паропровод поступают в конденсатор T-1, где конденсируется и поступают в сепаратор S-1;

5) в сепараторе S-1 происходит разделение смеси на две фазы: нижнюю водную и верхнюю органическую фазу;

6) водную фазу периодически удаляют (сливают) из сепаратора S-1;

7) по истечении времени от 2,5 до 4 ч после достижения давления 6 атм в реактор R-1 при помощи насоса Н-1 подают второй - кислотный катализатор в виде раствора в спирте из емкости E-1;

8) для ускорения процесса и увеличения селективности получения целевого продукта давление в системе на протяжении всей реакции поддерживается на уровне 4-7 атм за счет плавного регулирования нагрева реакционной смеси до 185-220°C к концу реакции;

9) для поддержания избытка спирта используют насос Н-1, подающий абсолютный спирт из емкости E-2;

10) через 5-6 ч после достижения давления 6 атм прекращают нагрев реакционной смеси;

11) через 6-7 ч после достижения давления 6 атм реакционную массу выгружают из реактора R-1;

12) полученный эфир при необходимости фильтруют от остатков непрореагировавшей терефталевой кислоты и кислотного катализатора с помощью фильтра Ф-1;

13) отфильтрованный эфир направляют на дальнейшую очистку (нейтрализация, отпаривание, фильтрация).

Фиг. 2 и 3 представляют собой ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектры полученного соединения титана по примеру 7а.

Фиг. 4 и 5 представляют собой ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектры полученного соединения титана по примеру 8а.

Идентификацию полученного продукта осуществляли методом газовой хроматографии. Полученный продукт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость - сложный эфир терефталевой кислоты, полученный этерификацией кислоты бутанолом, который характеризуется низким содержанием побочных продуктов (ДБЭ, моноэфир, БПТС), низким кислотным числом и низкой цветностью.

Подробное описание изобретения

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

В соответствии с настоящим изобретением способ получения сложного эфира терефталевой кислоты включает следующие стадии:

а) этерификация терефталевой кислоты спиртом, содержащим от 1 до 6 атомов углерода, при постоянном поддержании избытка спирта в системе, включающая два последовательных этапа: первый - этерификация с использованием металлсодержащего катализатора; и второй - этерификация с использованием кислотного катализатора с получением сырого эфира, при этом оба этапа этерификации протекают в одном реакционном сосуде;

б) нейтрализация кислотного катализатора в сыром эфире;

с) удаление низкокипящих примесей из сырого эфира;

д) фильтрация и осушка эфира с получением сложного эфира терефталевой кислоты.

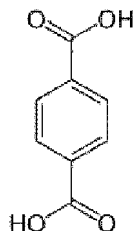
Стадия а). Этерификация терефталевой кислоты спиртом.

Для получения сложных эфиров в соответствии с настоящим изобретением в качестве исходных соединений для проведения реакции этерификации используют терефталевую кислоту и спирт, содержа-

щий от 1 до 6 атомов углерода. При этом способ этерификации отличается тем, что его проводят в одном реакционном сосуде при постоянном поддержании избытка спирта в системе в два последовательных этапа: первый - этерификация с использованием металлсодержащего катализатора; и второй - этерификация с использованием кислотного катализатора.

В качестве спирта используют одноатомный спирт с количеством атомов углерода от 1 до 6, предпочтительно используют метанол, этанол, пропанол, бутанол, изобутанол, более предпочтительно используют бутанол.

В предпочтительном варианте в качестве двухосновной дикарбоновой ароматической кислоты используют терефталевую кислоту формулы



Этерификацию терефталевой кислоты спиртом осуществляют при молярном соотношении кислота:спирт от 1:1 до 1:3.

Реакция этерификации терефталевой кислоты спиртом является обратимой, вследствие этого для смещения равновесия реакции в сторону образования целевого продукта предпочтительно проводить реакцию этерификации при постоянном поддержании избытка спирта в системе. Таким образом, предпочтительно этерификацию терефталевой кислоты спиртом осуществлять при молярном соотношении кислота:спирт от 1:2 до 1:3, наиболее предпочтительно от 1:2,5 до 1:2,7.

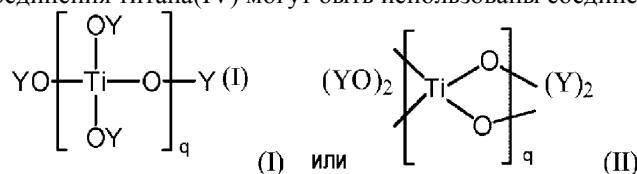
Отличительной особенностью реакции этерификации в соответствии с настоящим изобретением является то, что процесс проводят в два последовательных этапа:

1 этап: этерификация терефталевой кислоты спиртом в присутствии металлсодержащего катализатора при температуре от 160 до 180°C включительно;

2 этап: добавление кислотного катализатора спустя определенный промежуток времени и продолжение реакции этерификации при температуре от 180 до 220°C включительно.

В качестве металлсодержащего катализатора в процессе этерификации на первом этапе используют органо-неорганические соединения, включающие металлический компонент, в частности титан, олово, цирконий и т.д. Предпочтительными являются соединения титана(IV), например тетраизопропоксид титана (ТИПТ), тетраизобутоксид титана и композиции, полученные реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием. В качестве соединения титана(IV) могут быть использованы соединения общей формулы: $Ti_n(OR)_x(OR')_yO_y$, 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, то соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две арилоксигруппы.

Также в качестве соединения титана(IV) могут быть использованы соединения 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 арил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель; или их смеси, при условии, что соединения содержат по меньшей мере две алкокси- и две арилоксигруппы.

В качестве C_1 - C_{18} 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, трет-гексил, C_3 - C_{18} циклоалкил предпочтительно представляет собой C_3 - C_7 циклоалкил, наиболее предпочтительно циклопентил, циклогексил, метилциклопентил, метилциклогексил, диметилциклопентил, этилциклопентил, циклогептил.

Электронодонорный заместитель арильной группы предпочтительно выбирают из C_1 - C_6 алкила, арила, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_6 алкиламино, C_1 - C_6 алкилтио.

Алкильная часть в электронодонорном заместителе 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.

Арил предпочтительно представляет собой фенил.

Количество алкокси- и арилоксигрупп в соединении титана(IV) может быть одинаковым и различным и составлять от 2 до 8 групп.

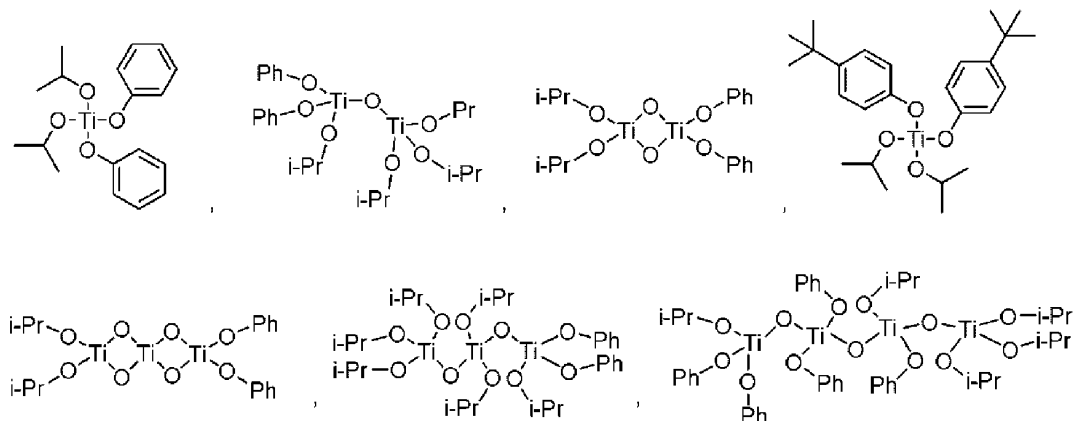
В предпочтительном варианте количество алкокси- и арилоксигрупп в соединения титана(IV) является одинаковым и составляет от 2 до 5 групп.

Количество алкокси- и арилоксигрупп в соединения титана(IV) 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 арилокси- и алкоксигрупп в соединениях титана(IV) с одним атомом титана может составлять 4, с двумя атомами титана - 6, с тремя атомами титана - 8 и с четырьмя атомами титана - 10.

Соединения титана(IV) могут существовать в виде различных структур, а именно в виде моно-, ди-, три- или тетрамеров.

Предпочтительными соединениями титана(IV), используемыми в настоящем изобретении, являются соединения, имеющие следующие структуры:



Указанные соединения титана(IV) 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.

Количество используемого металлсодержащего катализатора составляет от 0,1 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 0,6 мас.%.

С целью достижения заявленного технического результата в процессе этерификации терефталевой кислоты спиртом с количеством атомов углерода от 1 до 6, в присутствии металлсодержащего катализатора обязательным является добавление на втором этапе этерификации кислотного катализатора.

В качестве кислотных катализаторов используют любые известные из уровня техники катализаторы этерификации. Примерами таких катализаторов служат, но не ограничиваются ими, серная кислота, паратолуолсульфокислота (ПТСК), метансульфоновая кислота и др. Предпочтительно в качестве кислотного катализатора на втором этапе этерификации использовать паратолуолсульфокислоту (ПТСК).

Количество используемого кислотного катализатора составляет от 0,1 до 0,5 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 0,3 мас.%.

Суммарное количество используемой в процессе этерификации каталитической системы, включающей металлорганический и кислотный катализатор, составляет от 0,2 до 1,5 мас.%, предпочтительно от 0,7 до 0,9 мас.%, наиболее предпочтительно 0,7 мас.%.

Добавление кислотного катализатора осуществляют на втором этапе стадии этерификации по истечении промежутка времени от 2,5 до 5,5 ч, предпочтительно от 3,0 до 4,0 ч после нагрева реакционной смеси, включающей терефталевую кислоту и спирт.

Добавление кислотного катализатора до истечения 2,5 ч от начала стадии этерификации приведет к увеличению побочных продуктов и снижению выхода целевого продукта. Добавление кислотного катализатора после истечения 5,5 ч от начала стадии этерификации не позволит достичь 100% конверсии терефталевой кислоты.

Температура на стадии этерификации зависит от природы и концентрации используемого катализатора, в частности при использовании кислотного катализатора, такого как ПТСК, на первом этапе, достаточные температуры проведения процесса находятся в диапазоне от 160 до 185°C включительно. При

использовании металлсодержащего катализатора необходимо повышение температур от 185 до 220°C включительно. Для сокращения времени процесса предпочтительно начать нагревание во время процедуры введения исходных компонентов: терефталевая кислота, спирт, металлсодержащий катализатор.

Согласно настоящему изобретению при использовании двух катализаторов разной природы, например ТИПТ и ПТСК, реакцию этерификации проводят при нагреве реакционной смеси от 180°C (включительно) на первом этапе и до 200°C (включительно) на втором этапе этерификации.

Давление на стадии этерификации составляет от 4 до 7 атм, предпочтительно от 5 до 6 атм, наиболее предпочтительно 6 атм.

Предпочтительно процесс этерификации проводить в среде инертного газа для предотвращения термоокислительных процессов. В качестве инертного газа используют аргон, азот, гелий, диоксид углерода и т.п.

В соответствии с настоящим изобретением, процесс этерификации проводят в одном реакционном сосуде, в качестве которого используют реактор, оснащенный нагревательным элементом с перемешивающим устройством в виде мешалки или циркуляционного насоса, и пароотводной трубкой, используемой для отведения реакционной воды из реактора в виде азеотропной смеси со спиртом.

Длительность стадии этерификации составляет от 3,5 до 9 ч, предпочтительно от 5 до 7 ч, наиболее предпочтительно 6 ч.

Исходные компоненты на первом этапе (терефталевая кислота, спирт, металлсодержащий катализатор, необязательно адсорбент) вводят в реактор в любой последовательности как совместно, так и раздельно. Добавление кислотного катализатора на втором этапе происходит по истечении от 2,5 до 5,5 ч, предпочтительно от 3,0 до 4,0 ч после начала нагрева исходных компонентов.

Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: 1) терефталевая кислота; 2) спирт; 3) металлсодержащий катализатор; 4) по истечении от 3,5 до 5,5 ч после начала нагрева кислотный катализатор. Терефталевую кислоту подают в виде порошка. Металлсодержащий катализатор вводится в реактор в чистом виде, в виде суспензии или в виде раствора в необходимом количестве, единовременно или порционно двумя или более частями. Кислотный катализатор вводится в реактор в чистом виде или в виде раствора в спирте, единовременно или порционно двумя или более частями.

С целью уменьшения цветности целевого продукта на стадии этерификации используют адсорбенты, способные адсорбировать окрашивающие примеси, образующиеся в процессе химических превращений терефталевой кислоты. В качестве адсорбентов используют в частности активированный уголь, цеолит, перлит и др. Количество адсорбента составляет от 0,01 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 1 мас.%. Адсорбент вводят в реактор этерификации отдельно или одновременно с другими исходными компонентами.

В соответствии с настоящим изобретением во время стадии этерификации обязательным является отведение из реактора азеотропной смеси в виде воды и спирта вследствие высокой растворимости воды в спирте (20 мас.%, воды в бутаноле) и возможного гидролиза металлсодержащего катализатора в присутствии воды и снижения его каталитической активности. Однако при этом следует учитывать и необходимость поддержания избытка спирта в процессе реакции этерификации.

Таким образом, для максимально эффективного использования ресурса катализатора, долгосрочной его работы и при этом максимальной конверсии терефталевой кислоты необходимо соблюдение следующих условий: 1) отведение из системы воды путем отбора обводненного спирта во время реакции этерификации; 2) поддержание в системе требуемого избытка спирта.

Поддержание требуемого избытка спирта в системе может осуществляться путем добавления в реакционную емкость дополнительных количеств спирта, взятых извне, например из отдельной емкости. При этом с целью предотвращения негативного воздействия воды, содержащейся в спирте, на металлоорганический катализатор предпочтительно использовать спирт с низким содержанием воды абсолютный (безводный) спирт.

Другим альтернативным способом поддержания требуемого избытка спирта в системе является включение в технологическую схему получения сложного эфира дополнительного узла разделения азеотропа: спирт-вода и последующий возврат спирта в реакцию этерификации. Разделение азеотропа спирт-вода в данном случае осуществляется в аппарате для разделения жидкостей, а именно во флорентийском сосуде.

Полученная в результате описанной выше стадии этерификации реакционная масса содержит сырой эфир, гидролизованный металлсодержащий катализатор, кислотный катализатор, остаточные количества спирта и воды и, в случае использования, адсорбент.

Стадия б). Нейтрализация кислотного катализатора.

Для удаления катализатора из полученной на стадии этерификации реакционной смеси необходимо осуществление стадии нейтрализации. Для реализации данной стадии используют нейтрализующий агент, в качестве которого используют водный щелочной раствор.

Под щелочным раствором в настоящем изобретении следует понимать растворы, имеющие pH более 7, например растворы следующих соединений: гидроксид натрия, карбонат натрия, калия или магния,

силикат натрия, гидроксид калия и др.

Количество нейтрализующего агента обычно составляет от 0,5 до 6 моль на 1 моль кислого соединения, предпочтительно от 3 до 4 моль на 1 моль кислого соединения.

Предпочтительно стадию нейтрализации осуществляют при температуре от 50 до 90°C включительно и атмосферном давлении.

После окончания стадии нейтрализации реакционная масса содержит сырой эфир, гидролизованный металлсодержащий катализатор, соли кислот, остаточные количества спирта и воды и, в случае использования, адсорбент

Стадия с). Удаление низкокипящих примесей.

Очистка реакционной массы, содержащей сырой эфир, также включает стадию удаления низкокипящих примесей - спирта и воды. Удаление низкокипящих примесей осуществляют любым известным из уровня техники способом, в частности ректификацией, отпариванием и др.

В соответствии с настоящим изобретением удаление низкокипящих примесей - спирта и воды - осуществляют ректификацией в аппарате колонного типа, в качестве которого используют ректификационную колонну тарельчатого типа. Очищенный от воды спирт возвращается обратно в реакцию этерификации.

В соответствии с настоящим изобретением аппарат работает в режиме эмульгирования и предназначен для удаления избыточного спирта низкокипящих примесей из нейтрализованного эфира путем азеотропной отгонки водяным паром.

Стадия d). Фильтрация и осушка эфира.

Полученный после осуществления стадий (a)-(c) продукт, представляющий собой сырой эфир, фильтруют с целью отделения адсорбента, в случае его использования, и остатков гидролизованного на стадии нейтрализации катализатора. Стадию фильтрации осуществляют в любых известных из уровня техники аппаратах - фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, способными отделить твердую фазу от целевого продукта. Фильтрацию эфира проводят при температуре от 50 до 90°C включительно.

С целью удаления из полученного сложного эфира воды и/или ее паров проводят стадию осушки указанного эфира. Стадию 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°C включительно и давлении от 0,05 до 0,1 атм.

Полученный в соответствии с настоящим изобретением продукт представляет собой сложный эфир на основе терефталевой кислоты и спирта, содержащего от 1 до 6 атомов углерода. Полученный продукт характеризуется низким кислотным числом и цветностью и может быть использован в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ). При этом под кислотным числом в настоящем изобретении понимают количество миллиграмм гидроксида калия (KOH), необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1 г полученного эфира. Цветность в соответствии с изобретением представляет собой показатель качества полученного эфира, характеризующий интенсивность окраски и обусловленный содержанием окрашенных соединений.

Осуществление изобретения

В приведенных ниже примерах исследования свойств полученных эфиров дибутилтерефталата осуществляли следующими методами:

- 1) идентификация эфира ДБТФ основана на анализе методом газовой хроматографии;
- 2) метод определения кислотного числа эфира основан на реакции нейтрализации остаточной кислотности в пластификаторе раствором щелочи по ГОСТ 8728-88 3), определение цветности эфира проводили по ASTM D 1209-05.

Пример 1. Этерификация с последовательным введением тетраизопропоксида титана (ТИПТ), затем паратолуолсульфокислоты (ПТСК).

В стальной реактор этерификации объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 3000 г терефталевой кислоты, 3500 г бутанола и 32,5 г тетраизопропоксида титана(IV).

Дополнительно в отдельную емкость добавили 2300 г бутанола для подачи в реактор в процессе этерификации.

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

Нагрели реакционную массу до температуры 180°C, давление в системе составляло 6 атм. Через 3 ч после достижения давления в 6 атм при помощи насоса добавили в реактор раствор ПТСК (13 г) в бутаноле.

Испаряемый в процессе реакции спирт конденсировали и собирали в дополнительной емкости. Поддержание в реакторе необходимого количества спирта осуществляли за счет подачи спирта из от-

дельной емкости.

На протяжении процесса этерификации давление в реакторе составляло 6 атм, температура постепенно увеличивалась до 200°C. Общее время реакции составило 6 ч.

Через 6 ч реакцию массу отфильтровали и охладили.

Из реактора этерификации выгрузили 6220 г реакционной массы, содержащей 0,3 мас.% дибутилового эфира, 0,06 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 19,08 мас.% бутанола и 79,97 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК составляет 100%.

Пример 2. Этерификация с катализатором паратолуолсульфокислота (ПТСК).

Проводили согласно примеру № 1 за исключением того, что в качестве катализатора использовали только паратолуолсульфокислоту в количестве 32,5 г (0,5 мас.%). После проведения реакции этерификации реакцию массу также отфильтровали от остатков ТФК.

Через 6 ч из реактора этерификации выгрузили 6200 г реакционной массы, содержащей 2,1 мас.% дибутилового эфира, 0,20 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 2,9 мас.% бутилтерефталата, 18 мас.% бутанола и 76,8 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК составляет 100%.

Пример 3. Этерификация с катализатором тетраизопропоксид титана (ТИПТ).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве катализатора использовали только изопропоксид титана(IV) в количестве 32,5 г (0,5 мас.%). После проведения реакции этерификации реакцию массу отфильтровали от остатков ТФК.

Через 6 ч из реактора этерификации выгрузили 6200 г реакционной массы, содержащей 0,069 мас.% дибутилового эфира, 0 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 38,94 мас.% бутанола и 60,99 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК - 82,5%.

Пример 4. Этерификация с последовательным введением паратолуолсульфокислоты (ПТСК), затем тетраизопропоксида титана (ТИПТ).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве первого катализатора использовали ПТСК в количестве 16,25 г (0,25 мас.%), а затем по истечении 3 ч добавляли изопропоксид титана(IV) в количестве 16,25 г (0,25 мас.%). После проведения реакции этерификации реакцию массу также отфильтровали от остатков ТФК.

Через 6 ч из реактора этерификации выгрузили 5000 г реакционной массы, содержащей 0,22 мас.% дибутилового эфира, 0,25 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0,51 мас.% бутилтерефталата, 17,75 мас.% бутанола и 81,27 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК - 80,6%.

Пример 5. Этерификация с последовательным введением тетраизопропоксида титана (ТИПТ) на первом этапе реакции, затем ТИПТ на втором этапе реакции (по прототипу US 6355817).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве катализатора первого этапа реакции использовали ТИПТ в количестве 16,25 г (0,25 мас.%), а затем по истечении 3 ч добавляли вторую часть ТИПТ в количестве равном 16,25 г (0,25 мас.%). После проведения реакции этерификации реакцию массу отфильтровали от остатков ТФК.

Через 6 ч из реактора этерификации выгрузили 3300 г реакционной массы, содержащей 0,014 мас.% дибутилового эфира, 0 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 17,20 мас.% бутанола и 82,78 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК - 52,6%.

Пример 6. Этерификация с последовательным введением тетраизопропоксида титана (ТИПТ), затем через 4 ч паратолуолсульфокислоты (ПТСК).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве катализатора первой стадии реакции использовали ТИПТ в количестве 32,5 г (0,5 мас.%), а затем по истечении 4 ч добавляли катализатор ПТСК в количестве, равном 16,25 г (0,25 мас.%). После проведения реакции этерификации реакцию массу также отфильтровали от остатков ТФК.

По окончании реакции из реактора этерификации выгрузили 5127 г реакционной массы, содержащей 0,30 мас.% дибутилового эфира, 0,21 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 35,63 мас.% бутанола и 63,86 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК - 82,7%.

Пример 7a. Получение соединения титана(IV) - металлоорганического катализатора этерификации.

Исходные реагенты, а именно фенол и тетраизопропоксид титана (ТИПТ), очищают вакуумной перегонкой.

В двугорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой и заполненную сухим азотом, помещают фенол (184,6 ммоль) и 260 мл абсолютированного толуола. К полученному раствору одной порцией добавляют ТИПТ (92,2 ммоль). Полученный раствор перемешивают при 80°C в течение 12 ч в атмосфере инертного газа.

Толуол удаляют на ротационном 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. 2 и 3.

Пример 7b. Этерификация с последовательным введением металлоорганического катализатора (соединения титана(IV), полученного по примеру 7a), затем через 3 ч паратолуолсульфокислоты (ПТСК).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве катализатора первой стадии реакции ис-

пользовали металлорганический катализатор (соединение титана(IV), полученное по примеру 7а) в количестве 32,5 г (0,5 мас.%), а затем по истечении 3 ч добавляли катализатор ПТСК в количестве, равном 13 г (0,2 мас.%).

После проведения реакции этерификации реакционную массу также отфильтровали.

Из реактора этерификации выгрузили 6240 г реакционной массы, содержащей 0,12 мас.% дибутилового эфира, 0 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 19,67 мас.% бутанола и 80,21 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК составляет 100%.

Пример 8а. Получение соединения титана(IV) - металлорганического катализатора этерификации.

В двугорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой и заполненную сухим азотом, помещают п-третбутилфенол (139,93 ммоль) и 200 мл абсолютированного толуола. К полученному раствору одной порцией добавляют ТИПТ (69,98 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. 4 и 5.

Пример 8b. Этерификация с последовательным введением металлорганического катализатора - соединения титана(IV), полученного по примеру 8а, затем через 3 ч паратолуолсульфокислоты (ПТСК).

Отличие от примера № 1 заключается в том, что в качестве катализатора первой стадии реакции использовали металлорганический катализатор (соединение титана(IV), полученное по примеру 8а) в количестве 32,5 г (0,5 мас.%), а затем по истечении 3 ч добавляли катализатор ПТСК в количестве, равном 13 г (0,2 мас.%).

После проведения реакции этерификации реакционную массу также отфильтровали.

Из реактора этерификации выгрузили 6150 г реакционной массы, содержащей 0,15 мас.% дибутилового эфира, 0 мас.% бутилового эфира паратолуолсульфокислоты, 0 мас.% бутилтерефталата, 18,51 мас.% бутанола и 81,34 мас.% дибутилтерефталата. Конверсия ТФК составляет 100%.

Результаты полученных по примерам 1-7 эфиров ДБТФ представлены в таблице.

Данные по конверсиям ТФК, массовому содержанию компонентов (мас.%) и кислотным числам

Пример, № п/п	Выход продукта, %	Конверсия ТФК, %	Селективность ТФК, %	Внешний вид эфира/ Цветность, ед. Хазена	Этерификация					Кислотное число, мг КОН/г
					Массовое содержание компонентов, масс.%					
					н- Бутанол	ДБЭ	БПТС	моно БТФ	ДБТФ	
Пример 1	96.8	100.0	96.8	Бесцветная маслянистая жидкость/ 15	19.08	0.9	0.06	-	79.97	1.4
Пример 2	91.5	100.0	91.5	Маслянистая жидкость с зеленоватым оттенком/ 120	18.0	2.1	0.20	2.1	76.80	12.6
Пример 3	77.1	82.5	93.4	Бесцветная маслянистая жидкость/ 30	38.94	0.069	-	-	60.99	8.7
Пример 4	79,5	80.6	98,6	Маслянистая жидкость с зеленоватым оттенком/ 80	17.75	0.22	0.25	0.51	81.27	6.2
Пример 5	50,1	52.6	95.3	Бесцветная маслянистая жидкость/ 30	17.20	0.014	-	-	82.78	8.5
Пример 6	78,1	82.7	94,5	Бесцветная маслянистая жидкость/ 30	35.63	0.30	0.21	ND	63.86	6.4
Пример 7b	99.7	100.0	99.7	Бесцветная маслянистая жидкость/ 30	19.67	0.12	-	ND	80.21	1,5
Пример 8b	99.6	100.0	99.6	Бесцветная маслянистая жидкость/ 30	18.51	0.15	-	ND	81.34	1,3

Пример 1. Получение эфира с использованием металлорганического (ТИПТ) и кислотного (ПТСК) катализатора.

Пример 2. Получение эфира с использованием только кислотного катализатора (ПТСК).

Пример 3. Получение эфира с использованием только металлорганического катализатора (ТИПТ).

Пример 4. Получение эфира с использованием сначала кислотного катализатора (ПТСК), а затем металлорганического катализатора (ТИПТ).

Пример 5. Получение эфира с использованием на обоих этапах этерификации металлорганического

катализатора (ТИПТ).

Пример 6. Получение эфира с использованием металлорганического (ТИПТ) и кислотного (ПТСК) катализатора, добавленного по истечении 6 ч от начала этерификации.

Пример 7b. Получение сложного эфира с использованием сначала металлсодержащего катализатора, приготовленного в соответствии с примером 7a, а затем кислотного (ПТСК) катализатора, добавленного через 6 ч после начала этерификации.

Пример 8b. Получение сложного эфира с использованием сначала металлсодержащего катализатора, приготовленного в соответствии с примером 8a, а затем кислотного (ПТСК) катализатора, добавленного через 6 ч после начала этерификации.

Данные по примеру № 1 показывают, что совместное использование металлсодержащего катализатора и кислотного катализатора позволяет получить продукт с требуемыми параметрами, в частности низким содержанием примесей и 100% конверсией терефталевой кислоты. Также неожиданно было обнаружено, что совместное использование катализаторов приводит к существенному снижению кислотного числа до 1,4 мг КОН/г, а также к получению эфира с низкой цветностью. При этом суммарное количество каталитической системы, включающей металлорганический и кислотный катализатор, составляет 0,7 мас.% и не превышает общепринятые в данной технической области концентрации "индивидуальных" катализаторов (только металлорганического или только кислотного).

Данные по примеру № 2 показывают, что использование только кислотного катализатора приводит к увеличению конверсии кислоты, однако количество примесей в продукте возрастает. Кислотное число при этом составляет 12,6 мг КОН/г, и полученный продукт имеет высокую цветность.

Данные по примеру № 3 показывают, что использование только металлсодержащего катализатора приводит к снижению количества примесей в продукте, но не достигается 100% конверсия кислоты. Кислотное число составляет 8,7 мг КОН/г. Следует отметить, что определение КЧ проводили после фильтрации полученного эфира и удаления из его раствора непрореагировавшей терефталевой кислоты. Поскольку терефталевая кислота малорастворима (0,1% в метаноле при 25°C), ее вклад в содержание ОН групп в растворе и, как следствие, влияние на КЧ незначительны.

Данные по примеру № 4 показывают, что добавление кислотного катализатора на первой стадии процесса этерификации приводит к увеличению содержания примесных компонентов, более того, конверсия при этом не достигает 100%, цветность неудовлетворительна, а кислотное число составляет 6,2 мг КОН/г, что подтверждает важность осуществления этапов введения катализаторов в порядке, указанном в примере 1.

Данные по примеру № 5 показывают, что дробное добавление металлорганического катализатора не позволяет достичь максимальной конверсии кислоты. Кислотное число после фильтрации продукта и удаления из раствора непрореагировавшей кислоты при этом составляет 8,5 мг КОН/г. Следует отметить, что анализ образца на определение КЧ проводили после фильтрации продукта и удаления из раствора непрореагировавшей кислоты.

Данные по примеру № 6 показывают, что добавление кислотного катализатора в конце реакции этерификации (через 5 ч от начала реакции) приводит к снижению количества примесей в продукте, но не достигается 100% конверсия кислоты. Кислотное число при этом составляет 6,4 мг КОН/г.

Таким образом, было показано, что наилучший технический результат достигается только в случае проведения реакции этерификации, где на первом ее этапе используют металлсодержащий катализатор, а на втором этапе кислотный катализатор. При этом предпочтительно кислотный катализатор добавлять по истечении промежутка времени от 2,5 до 5,5 ч, предпочтительно от 3,0 до 4,0 ч после начала стадии этерификации: начала нагрева терефталевой кислоты и спирта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сложного эфира терефталевой кислоты, включающий следующие стадии:

а) этерификация терефталевой кислоты спиртом, содержащим от 1 до 6 атомов углерода, при постоянном поддержании избытка спирта в системе, включающая два последовательных этапа: первый - этерификация с использованием металлсодержащего катализатора; и второй - этерификация с использованием кислотного катализатора с получением сырого эфира;

б) нейтрализация кислотного катализатора в сыром эфире;

с) удаление низкокипящих примесей из сырого эфира;

д) фильтрация и осушка эфира с получением сложного эфира терефталевой кислоты.

2. Способ по п.1, где процесс этерификации проводят в одном реакционном сосуде, в качестве которого используют реактор, оснащенный нагревательным элементом.

3. Способ по п.1, где в качестве спирта, содержащего от 1 до 6 атомов углерода, используются одноатомные спирты, предпочтительно содержащие от 2 до 5 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 3 до 4.

4. Способ по п.1, где в качестве спирта используется бутанол.

5. Способ по п.1, где соотношение терефталевая кислота/спирт составляет от 1:1 до 1:3, предпочти-

тельно от 1:2 до 1:3, наиболее предпочтительно от 1:2,5 до 1:2,7.

6. Способ по п.1, где в качестве металлсодержащего катализатора, добавляемого на первом этапе, используют соединения титана, олова, циркония, предпочтительно соединения титана(IV).

7. Способ по п.6, где соединение титана представляет собой тетраизопропоксид титана, тетраизобутоксид титана или композицию, полученную реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием.

8. Способ по п.6, где соединение титана представляет собой тетраизопропоксид титана.

9. Способ по п.6, где количество металлсодержащего катализатора составляет от 0,1 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 0,6 мас.%.
 10. Способ по п.1, где в качестве кислотного катализатора, добавляемого на втором этапе, используют соединения, выбранные из группы серная кислота, метансульфоновая кислота, паратолуолсульфоновая кислота.

11. Способ по п.10, где в качестве кислотного катализатора используют паратолуолсульфоновую кислоту.

12. Способ по п.10, где количество используемого кислотного катализатора составляет от 0,1 до 0,5 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 0,3 мас.%.
 13. Способ по п.1, где кислотный катализатор добавляют на втором этапе по истечении промежутка времени от 2,5 до 5,5 ч, предпочтительно от 3,0 до 4,0 ч после начала нагрева терефталевой кислоты и спирта на стадии этерификации.

14. Способ по п.1, где температура этерификации на первом этапе составляет от 160 до 185°C включительно, а на втором этапе от 185 до 220°C включительно.

15. Способ по п.1, где длительность стадии этерификации составляет от 3,5 до 9 ч, предпочтительно от 4 до 7 ч, наиболее предпочтительно от 5 до 6 ч.

16. Способ по п.1, где давление на стадии этерификации составляет от 4 до 7 атм, предпочтительно от 5 до 6 атм, наиболее предпочтительно 6 атм.

17. Способ по п.1, где на стадии этерификации на первом этапе дополнительно используют адсорбент.

18. Способ по п.17, где адсорбент представляет собой активированный уголь, цеолит или перлит.

19. Способ по п.17, где количество используемого адсорбента составляет от 0,01 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 1 мас.%.
 20. Способ по п.1, где на стадии этерификации проводят удаление азеотропа - спирта и воды.

21. Способ по п.1, где поддержание избытка спирта осуществляют путем разделения азеотропа - спирта и воды с последующим возвратом спирта на стадию этерификации.

22. Способ по п.1, где поддержание избытка спирта осуществляют путем добавления абсолютного спирта из отдельной емкости.

23. Способ по п.1, где на стадии нейтрализации в качестве нейтрализующего агента используют водные растворы гидроксида натрия или калия, карбоната натрия, калия или магния или силиката натрия.

24. Способ по п.23, где количество нейтрализующего агента составляет от 0,5 до 6 моль на 1 моль непрореагировавшей кислоты, предпочтительно от 3 до 4 моль на 1 моль непрореагировавшей кислоты.

25. Способ по п.1, где стадию нейтрализации проводят при температуре от 50 до 90°C включительно.

26. Способ по п.1, где стадию удаления низкокипящих примесей проводят в аппарате колонного типа.

27. Способ по п.26, где аппарат выполняет работу в барботажном режиме.

28. Способ по п.1, где стадию фильтрации эфира проводят при температуре от 50 до 90°C.

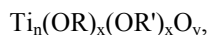
29. Способ по п.1, где стадию осушки проводят при температуре от 105 до 115°C включительно.

30. Способ по п.1, где стадию осушки проводят при давлении от 0,05 до 0,1 атм.

31. Способ получения сложного эфира терефталевой кислоты, включающий следующие стадии:

а) этерификация терефталевой кислоты спиртом, содержащим от 1 до 6 атомов углерода, при постоянном поддержании избытка спирта в системе, включающая два последовательных этапа:

первый - этерификация с использованием в качестве металлсодержащего катализатора соединения титана(IV) 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 арил, 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 арилоксигруппы, и

второй - этерификация с использованием кислотного катализатора с получением сырого эфира;

b) нейтрализация кислотного катализатора в сыром эфире;

c) удаление низкокипящих примесей из сырого эфира;

d) фильтрация и осушка эфира с получением сложного эфира терефталевой кислоты.

32. Способ по п.31, где R' представляет собой фенил, необязательно содержащий электронодонорный заместитель.

33. Способ по п.32, где электронодонорный заместитель представляет собой C₁-C₆алкил, арил, C₁-C₆алкокси, ди(C₁-C₆)алкиламино, C₁-C₆алкилтиогруппу.

34. Способ по п.33, 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, трет-гексил.

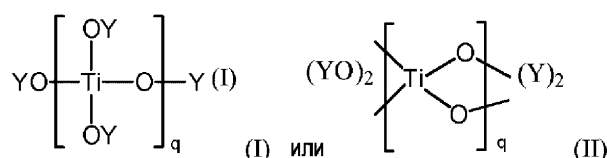
35. Способ по п.33, где арил представляет собой фенил.

36. Способ по п.31, где R представляет собой C₁-C₆алкил.

37. Способ по п.36, 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, трет-гексил.

38. Способ по п.31, где x являются одинаковыми и представляют собой целое число от 2 до 5.

39. Способ по п.31, где соединение титана(IV) представляет собой соединение общей формулы (I) или (II)

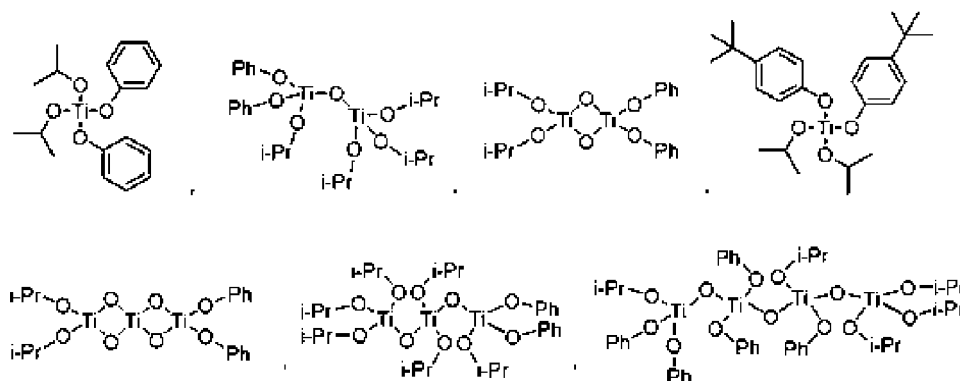


где q представляет собой целое число от 1 до 4;

Y независимо представляет собой R или R'; где R или R' имеют значения, определенные в п.31, или их смесь;

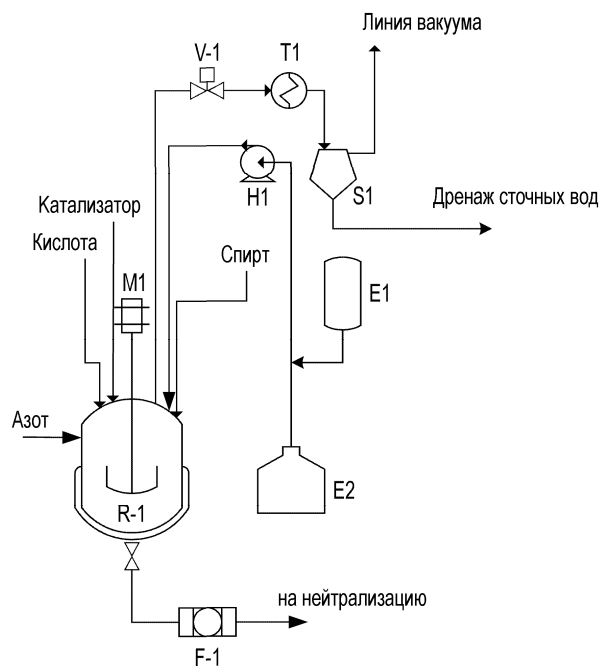
при условии, что соединения общей формулы (I) и (II) содержат по меньшей мере две алкилокси- и две арилоксигруппы.

40. Способ по любому из пп.31-38, где соединение титана(IV) представляет собой соединение, выбранное из

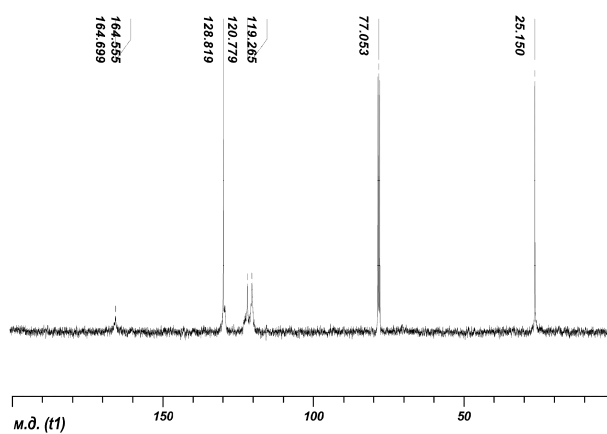


41. Способ по п.40, где соединение титана(IV) представляет собой диизопропокси-дифеноксититан.

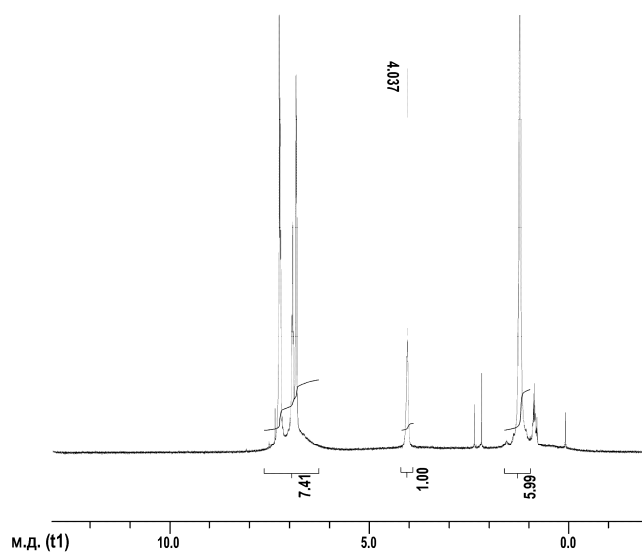
42. Способ по п.40, где соединение титана(IV) представляет собой диизопропокси-ди(п-трет-бутил)феноксититан.



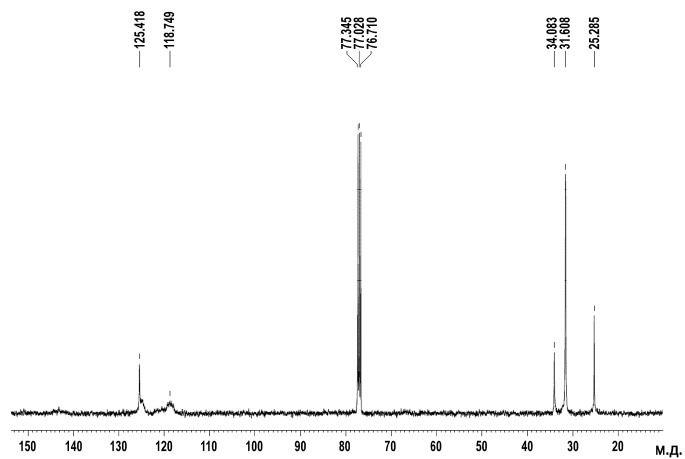
Фиг. 1



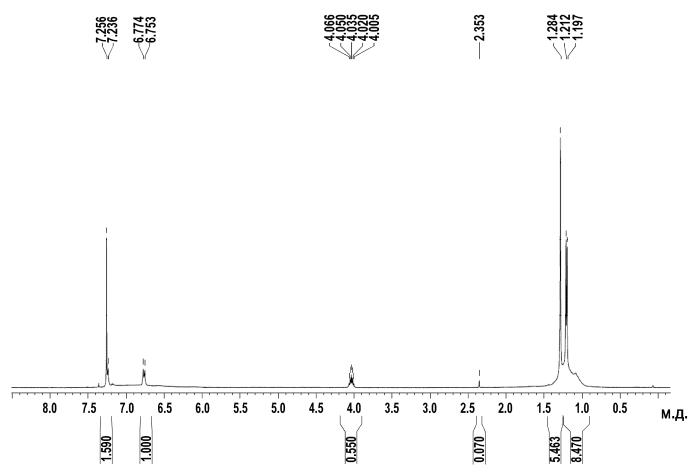
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

