

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040369**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.05.25

(21) Номер заявки
202090806

(22) Дата подачи заявки
2017.09.21

(51) Int. Cl. **C07C 67/08** (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 67/60 (2006.01)
C07C 69/78 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

(43) 2020.06.30

(86) РСТ/RU2017/000692

(87) WO 2019/059801 2019.03.28

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

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

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

(56) US-A1-20160264509
US-A1-20070060768
US-A-5087730
US-B1-6235924
KESHE Mohammad et al. Studying
the Optimum Reaction Conditions for Organic
Esterification of Glycerol to Benzoic Acid and Some
Devices by Using Ecofriendly Media. Chemistry and
Materials Research, 2016, vol. 8, no. 1, pp. 48-54,
abstract

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты, который обеспечивает высокую селективность процесса и выход целевого продукта, а также сокращение продолжительности процесса этерификации, включающему этерификацию бензойной кислоты одноатомными спиртами с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомными спиртами с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлсодержащего катализатора в среде ароматического растворителя при ступенчатом увеличении температуры процесса до 180-200°C, далее до 200-220°C и затем до 240-250°C.

B1

040369

040369

B1

Настоящее изобретение относится к области органического синтеза, а именно к области получения сложных эфиров бензойной кислоты путем этерификации указанной кислоты одноатомным или многоатомным алифатическим спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлсодержащего катализатора и растворителя на основе ароматического соединения. Полученные сложные эфиры согласно изобретению могут быть использованы в красках, чернилах или лаках, в пластизолях, клеях или компонентах клеящих веществ, в герметизирующих составах, а также в качестве пластификаторов в пластмассах или в компонентах пластмасс, в частности в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ).

Уровень техники

К сложным эфирам на основе бензойной кислоты относятся, в частности, монобензоатные сложные эфиры, такие как изодецилбензоат, изононилбензоат, 2-этилгексилбензоат, дипропиленгликольмонобензоат, диэтиленгликольмонобензоат, а также дибензоатные сложные эфиры, такие как диэтиленгликольдибензоат, дипропиленгликольдибензоат и др., которые находят широкое применение в красках, чернилах или лаках, в пластизолях, клеях или компонентах клеящих веществ, в герметизирующих составах, а также в качестве пластификаторов в пластмассах или в компонентах пластмасс, в частности в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ).

Общеизвестны способы получения указанных эфиров этерификацией бензойной кислоты одноатомными или многоатомными спиртами в присутствии катализатора этерификации с последующей очисткой полученного эфира-сырца, включающей нейтрализацию кислых компонентов, обработку адсорбентами, фильтрацию, обеспечивающую выделение целевого продукта.

Так, например, из уровня техники известны способы получения сложных эфиров с использованием кислотных катализаторов. В патенте CN103739494 описывают способ получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты и двухатомного спирта: гликоля, в частности триэтиленгликоля, с использованием *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Соотношение бензойная кислота:триэтиленгликоль составляет 2,1:1. Этерификацию проводят при температуре 170-210°C. После окончания реакции реакционную массу охлаждают до 70°C и нейтрализуют последовательным промыванием водным раствором гидроксида натрия. Недостатком данного способа является использование большого количества катализатора (0,6 мас.%) и низкий выход целевого продукта (97 мас.%). Кроме того, применение кислотного катализатора приводит к коррозии используемого в процессе этерификации стального оборудования.

Из уровня техники известно применение в производстве сложных эфиров металлсодержащих катализаторов, в частности соединений титана. Например, в патенте CN103086891 получают сложный эфир диэтиленгликоля и бензойной кислоты в присутствии катализатора бутилтитаната (IV). Реакцию проводят под вакуумом в стеклянной колбе при мольном соотношении кислоты к гликолю 2:(1,05-1,2) и температуре 160-220°C в присутствии 0,6 мас.% катализатора. Реакция протекает за 3-4 ч с конверсией гликоля до 99,3%. После окончания реакции реакционную массу последовательно промывают водным раствором карбоната натрия и чистой водой. Продукт декантируют и подвергают вакуумной перегонке.

Недостатком данного способа является использование пониженного давления на всем протяжении процесса этерификации и большого количества катализатора (0,6 мас.%).

В патенте CN102816068 раскрывают способ получения диэтиленгликольдибензоатных сложных эфиров путем этерификации, где в качестве исходных соединений используют бензойную кислоту и диэтиленгликоль. В качестве каталитической системы используют катализатор, представляющий собой смесь изопророксида титана (IV) и твердого соединения титана. Процесс этерификации проводят в течение 4-6 ч при температуре 190-210°C при молярном соотношении бензойная кислота:диэтиленгликоль 1,7-1,9:1. Количество катализатора составляет 0,05-0,08 мас.%. После окончания реакции проводят удаление непрореагировавшего диэтиленгликоля отгонкой под вакуумом (деалколизация), а полученный описанным способом сложный эфир осветляют с помощью активированного угля и/или диатомита. Нейтрализацию непрореагировавшей бензойной кислоты проводят промыванием слабощелочным раствором. Недостатком данного способа является использование бензойной кислоты в количестве ниже стехиометрического соотношения, что приводит к понижению выхода целевого продукта. Кроме того недостатком является длительность проведения процесса этерификации.

Известно, что для увеличения конверсии исходных продуктов за счет смещения равновесия, а также для сокращения продолжительности процесса этерификации требуется использование более высоких температур (свыше 200-220°C). Однако резкое увеличение температуры в начале процесса этерификации приводит к интенсивному уносу бензойной кислоты из реактора за счет ее возгонки с парами выделяющейся в процессе этерификации воды. В результате бензойная кислота осаждается в виде кристаллов на оборудовании, в частности в отводящих трубках и сепараторе, что снижает технологичность процесса, так как отложения бензойной кислоты снижают эффективность теплопередачи. Кроме того, установки получения сложных эфиров бензойной кислоты требуют периодических остановок для очистки оборудования от отложений бензойной кислоты.

Также известно, что для смещения равновесия в сторону образования целевого продукта один из

реагентов следует добавлять в избытке. Так, для увеличения выхода сложного эфира на основе бензойной кислоты и гликоля в процессе этерификации в стехиометрическом избытке следует добавлять бензойную кислоту. Однако следует отметить, что избыточное добавление бензойной кислоты приводит к повышенному содержанию ее непрореагировавших остатков в целевом продукте, что, в свою очередь, негативно сказывается на качестве продукта, в частности, при его дальнейшем использовании в качестве пластификатора. Таким образом, важным является удаление остатков непрореагировавшей бензойной кислоты из реакционной массы, содержащей целевой продукт, а именно сложный эфир.

С целью решения указанной задачи в патентах CN103739494 и CN103086891 реакционную массу промывают растворами нейтрализующих агентов, а именно гидроксидами и карбонатами щелочных металлов. Указанный метод является наиболее распространенным и позволяет с высокой эффективностью удалить бензойную кислоту из целевого продукта путем ее нейтрализации. Однако использование нейтрализующих агентов приводит к образованию большого количества водных стоков, загрязненных органическими солями. При этом расход нейтрализующего агента и концентрация органической соли в водном стоке тем выше, чем выше концентрация бензойной кислоты в реакционной массе. Также недостатком использования нейтрализующих агентов является тот факт, что нейтрализация бензойной кислоты приводит к невозможности ее последующего выделения и повторного использования в процессе этерификации.

Использование вакуумной отгонки бензойной кислоты из реакционной массы также малоэффективно вследствие того, что бензойная кислота является легко сублимирующимся веществом, которое способно оседать на поверхности используемого в процессе этерификации оборудования, покрывая поверхности реактора и трубопроводов, постепенно забивая их, что впоследствии препятствует дальнейшему выделению кислоты.

Таким образом, разработка способа получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты и спирта, в котором обеспечивается сокращение продолжительности процесса этерификации, а также эффективная очистка полученного целевого продукта и выделение непрореагировавшей бензойной кислоты, является актуальной, нетривиальной и важной технической задачей.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты, который обеспечивает высокую селективность процесса и выход целевого продукта, а также сокращение продолжительности процесса этерификации. Также задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сложных эфиров этерификацией бензойной кислоты алифатическим спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, где обеспечивается эффективное выделение непрореагировавшей бензойной кислоты из реакционной массы и ее последующая рециркуляция на стадию этерификации.

Технический результат настоящего изобретения заключается в сокращении продолжительности процесса этерификации до 3 ч, повышении технологичности, а именно сокращении простоев оборудования на очистку и предотвращении снижения теплопередачи за счет предотвращения отложений сублимирующейся бензойной кислоты на поверхностях оборудования и повышение селективности процесса получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты до 99,3% и выхода целевого продукта до значения 99,5%.

Также технический результат заключается в реализации способа получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты без существенных потерь непрореагировавшей бензойной кислоты за счет обеспечения ее эффективного выделения из реакционной массы и последующей рециркуляции на стадию этерификации. Дополнительным техническим результатом, достигаемым при реализации настоящего изобретения, является улучшение экологических аспектов производства, которое заключается в снижении количества водных стоков на стадии нейтрализации остатков непрореагировавшей бензойной кислоты за счет интенсификации процесса ее выделения, в результате которого концентрация кислоты в реакционной массе снижается более чем в 4-6 раз. За счет этого необходимое количество нейтрализующего агента, а также промывных вод, образующих водный сток, значительно сокращается, что в свою очередь уменьшает экологические нагрузки.

Данная техническая задача решается и достижение требуемого технического результата обеспечивается за счет проведения процесса этерификации бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлсодержащего катализатора в среде ароматического растворителя при ступенчатом увеличении температуры процесса от температуры загрузки исходных компонентов до 180-200°C, далее до 200-220°C и затем до 240-250°C. При этом после проведения процесса этерификации осуществляют выделение и последующую рециркуляцию непрореагировавшей бензойной кислоты совместной вакуумной отгонкой с ароматическим растворителем.

Авторами настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что использование ароматического растворителя на стадии этерификации позволяет за короткое время (до 3 ч) достичь желаемых высоких температур (240-250°C), избежав при этом возгонки бензойной кислоты с парами выделяющейся в

процессе этерификации воды. Кроме того, использование ароматического растворителя позволяет эффективно удалять остаточную непрореагировавшую бензойную кислоту из реакционной массы после проведения этерификации, что может быть связано с образованием смеси, содержащей в основном ассоциаты бензойной кислоты с ароматическим растворителем, которые имеют более низкую температуру кипения в отличие от индивидуальных веществ.

Описание фигур

На фигуре представлена схема установки получения сложного эфира на основе бензойной кислоты и спирта, выбранного из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в соответствии со способом настоящего изобретения, где R1 - реактор этерификации, M1 - перемешивающее устройство, T1 - конденсатор, S1 - сепаратор, T2 - теплообменник, H1 - насос циркуляционный.

Подробное описание изобретения

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

В соответствии с настоящим изобретением способ получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты включает следующие стадии:

этерификация бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные алифатические спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлсодержащего катализатора в среде ароматического растворителя при ступенчатом увеличении температуры процесса до 180-200°C, далее до 200-220°C и затем до 240-250°C, с получением реакционной смеси, содержащей эфир, непрореагировавшую бензойную кислоту и ароматический растворитель;

вакуумная отгонка непрореагировавшей бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем из полученной на стадии (а) реакционной смеси с получением сырого эфира;

рециркуляция отогнанной на стадии (b) непрореагировавшей бензойной кислоты, возможно совместно с ароматическим растворителем, на стадию этерификации;

нейтрализация в сыром эфире остатков бензойной кислоты и промывка его водой;

фильтрация и осушка эфира.

Стадия (а). Этерификация.

Для получения сложных эфиров в соответствии с настоящим изобретением в качестве исходных соединений для проведения реакции этерификации используют бензойную кислоту и спирт, выбранный из группы, включающей алифатические одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10.

В качестве одноатомных спиртов могут быть использованы высококипящие спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12, в частности гексанол, октанол, додеканол, 2-этилгексанол и др.

В качестве многоатомных спиртов используют двухатомные спирты: гликоли, содержащие от 2 до 10 атомов углерода, в частности этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моно-, ди- или трипропиленгликоль, бутиленгликоль, 2-этилгексан-1,3-диол, 2,2,4-триметилпентан-1,3-диол, 2-метилпентан-2,4-диол, 3-метилпентан-1,5-диол, 2,2-диметилпропан-1,3-диол, 1,2-циклогександиметанол, 1,4-циклогександиметанол. Предпочтительно используют диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и триэтиленгликоль.

Также в качестве многоатомных спиртов возможно использование трехатомных спиртов, в частности глицерина, и четырехатомных спиртов, в частности пентаэритрита.

Процесс этерификации бензойной кислоты и спирта, выбранного из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, осуществляют в присутствии металлсодержащего катализатора, в качестве которого используют любые металлсодержащие катализаторы этерификации, известные из уровня техники. Примерами таких катализаторов служат, но не ограничиваются: соединения титана, олова, циркония и т.д. Предпочтительными являются соединения титана (IV), например тетраизопророксид титана, тетроизобутоксид титана и композиции, полученные реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием. Количество используемого катализатора составляет от 0,01 до 1% от реакционной массы, предпочтительно от 0,04 до 0,06% от реакционной массы.

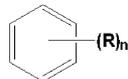
Предпочтительно этерификацию бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, осуществлять при молярном соотношении бензойная кислота:спирт от 1:1 до 3:1, предпочтительно от 2:1 до 2,5:1, наиболее предпочтительно от 2,05:1 до 2,2:1.

С целью достижения заявленного технического результата процесс этерификации бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлсодержащего катализатора обязательно осуществлять в среде ароматического растворителя.

Термин ароматический растворитель в настоящем изобретении обозначает карбоциклическое соединение, в молекуле которого имеется циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая

бензольным или ароматическим ядром. При этом указанное карбоциклическое соединение может быть незамещенным или может содержать один или несколько заместителей. В качестве заместителей могут выступать: алкильные заместители, которые содержат не более 7 атомов углерода, прежде всего метил, этил или изопропил, и/или алкоксильные заместители, содержащие не более 7 атомов углерода, прежде всего метокси- или этокси-группы.

Таким образом, в качестве ароматического растворителя согласно настоящему изобретению используют соединения общей формулы



где R - алкильный и/или алкоксильный заместитель, содержащий не более 7 атомов углерода;
n - количество заместителей от 0 до 6.

Предпочтительно использовать ароматический растворитель с температурой кипения от 110 до 200°C. Использование такого растворителя в процессе этерификации позволяет быстро достичь высоких температур (240-250°C) без необходимости повышения давления. Кроме того, предпочтительно использовать ароматический растворитель, обеспечивающий полную растворимость используемой в процессе этерификации бензойной кислоты

В качестве ароматических растворителей в настоящем изобретении не используют соединения, содержащие два или более бензольных ядра, а также карбоциклические соединения, цикл которых наряду с углеродом содержит гетероатомы, например азот, кислород, серу.

Согласно настоящему изобретению в качестве ароматического растворителя могут быть использованы бензол, толуол, этилбензол, кумол, анизол и любой из изомеров ксилола (орто-ксилол, пара-ксилол и мета-ксилол), а также их смеси. Наилучший технический результат достигается при использовании в качестве ароматического растворителя любого из изомеров ксилола или их смеси.

Ароматический растворитель может быть введен на стадию этерификации в виде раствора бензойной кислоты. Оптимальный расход ароматического растворителя в способе по настоящему изобретению составляет от 0,01 до 1 л/ч на литр реакционной массы, предпочтительно от 0,1 до 0,5 л/ч на литр реакционной массы.

Согласно способу настоящего изобретения предпочтительное количество ароматического растворителя составляет не менее 0,05 кг/кг реакционной массы, предпочтительно не менее 0,2 кг/кг реакционной массы.

Процесс этерификации бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, проводят при повышенной температуре, предпочтительно при атмосферном давлении в инертной среде. Оптимальная температура зависит от природы и концентрации используемого катализатора. При использовании катализаторов на основе соединений титана реакцию этерификации проводят при нагреве реакционной смеси до 180-200°C и далее с повышением температуры на 10°C каждые 30 мин до достижения 240-250°C. Таким образом, предпочтительная скорость увеличения температуры реакционной смеси составляет от 0,3 до 0,5°C/мин. Указанный температурный режим позволяет избежать в начале процесса этерификации интенсивной возгонки бензойной кислоты с водой и ее последующего удаления из реакционной среды. При этом использование ароматического растворителя обеспечивает быстрое достижение высоких температур по сравнению с процессом без упомянутого выше растворителя, что позволяет сократить продолжительность реакции этерификации. Давление при этом составляет от 80 до 150 кПа, предпочтительно от 90 до 110 кПа, наиболее предпочтительно 100-102 кПа.

Предпочтительно процесс этерификации проводить в среде инертного газа для предотвращения побочных термоокислительных процессов. В качестве инертного газа может быть использован, например, аргон, азот или гелий.

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, используемой для отведения реакционной воды из реактора в виде азеотропной смеси со спиртом.

Бензойная кислота, спирт, металлсодержащий катализатор этерификации и ароматический растворитель вводят в реактор в любой последовательности, как совместно, так и отдельно. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: 1) бензойная кислота, 2) спирт, 3) при необходимости адсорбент и 4) ароматический растворитель, 5) металлсодержащий катализатор. Бензойная кислота может подаваться в виде порошка, гранул, кристаллизата или расплава. Также возможно введение бензойной кислоты в ароматическом растворителе. Для сокращения времени процесса предпочтительно начать нагревание во время подачи исходных компонентов. Катализатор может быть введен в реактор в чистом виде, в виде суспензии или в виде раствора на любой стадии этерификации. Катализатор, используемый в процессе этерификации, добавляют в необходимом количестве одновременно или порционно в виде двух или более частей.

С целью улучшения цветности целевого продукта на стадии этерификации могут быть использованы

ны адсорбенты, способные адсорбировать окрашивающие примеси. В качестве адсорбентов используют, в частности, активированный уголь, целит, перлит и др. Количество адсорбента составляет от 0,01 до 2 мас.% от реакционной массы, предпочтительно от 0,1 до 1 мас.% от реакционной массы. Адсорбент вводят в реактор этерификации отдельно и одновременно с другими исходными компонентами.

Полученная в результате описанного выше процесса этерификации реакционная смесь содержит целевой продукт: эфир, непрореагировавшую бензойную кислоту и ароматический растворитель.

Стадия (b). Вакуумная отгонка непрореагировавшей бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем.

По окончании реакции этерификации (завершение реакции определяют по количеству выделившейся воды) проводят стадию выделения избыточной кислоты из эфира, количество которой в реакционной массе составляет от 8 до 9 мас.%. С этой целью используют метод вакуумной отгонки бензойной кислоты из реакционной массы при температуре от 240 до 250°C с понижением давления ниже атмосферного. Обычно такой способ сопровождается рядом проблем, одной из которых является то, что бензойная кислота возгоняется и оседает на холодных стенках используемого в способе получения сложного эфира оборудования, в частности на холодных стенках паропровода, что препятствует дальнейшему выделению указанной кислоты.

Авторами было неожиданно обнаружено, что вакуумная отгонка непрореагировавшей бензойной кислоты в присутствии ароматического растворителя, предпочтительно ксилола, предотвращает осаждение бензойной кислоты на поверхности оборудования, а также позволяет более эффективно осуществить ее выделение. Так, использование ароматического растворителя, в частности ксилола, в процессе вакуумной отгонки бензойной кислоты позволяет эффективно осуществить ее выделение, снизив при этом ее содержание в реакционной массе более чем на 85%.

Из уровня техники известны примеры использования в процессе этерификации ароматических растворителей, в том числе и ксилола. Также известен способ этерификации из патента EP1664178, где ароматический растворитель (ксилол) используют в качестве азеотропообразователя с целью удаления образующейся воды, а удаление непрореагировавшей кислоты из реакционной массы осуществляют нейтрализацией раствором гидроксида натрия. Однако из уровня техники не известно использование ароматического растворителя, в том числе ксилола, с целью более эффективного проведения процесса этерификации бензойной кислоты спиртами и последующего выделения и рециркуляции остатков непрореагировавшей бензойной кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением ароматический растворитель подают в реактор на стадии этерификации отдельно или совместно с другими исходными компонентами. Попадая в реактор этерификации, ароматический растворитель испаряется и выводится из зоны реакции через паропровод. Благодаря растворимости бензойной кислоты в ароматическом растворителе при температуре реакции этерификации от 200 до 250°C бензойная кислота в виде парожидкостной смеси беспрепятственно удаляется совместно с ароматическим растворителем. Далее выделенную смесь бензойной кислоты и ароматического растворителя конденсируют и охлаждают до комнатной температуры от 20 до 25°C, в результате чего происходит осаждение бензойной кислоты в виде кристаллов.

Стадию отгонки бензойной кислоты осуществляют при температуре от 240 до 250°C и давлении от 0,1 до 30 кПа, предпочтительно от 2 до 15 кПа.

Стадия (c). Рециркуляция непрореагировавшей бензойной кислоты.

Согласно настоящему изобретению имеет преимущество такое выполнение процесса, при котором выделенный раствор бензойной кислоты, возможно совместно с ароматическим растворителем, используют многократно путем его рециркуляции обратно в реактор этерификации. С этой целью осуществляют нагрев отогнанной на стадии (b) смеси ароматического растворителя и бензойной кислоты с целью растворения кристаллов кислоты. Нагрев смеси осуществляют до температуры, при которой бензойная кислота переходит в раствор, предпочтительно до температуры от 20 до 150°C, наиболее предпочтительно от 40 до 80°C. Далее полученный раствор бензойной кислоты в ароматическом растворителе рециркулируют для повторного использования в реактор этерификации.

В соответствии с настоящим изобретением использование ксилола в процессе вакуумной отгонки непрореагировавшей бензойной кислоты позволяет значительно снизить ее содержание в реакционной массе более чем на 85% (массовых) от общего количества непрореагировавшей кислоты. Оставшееся количество бензойной кислоты в реакционной массе извлекают нейтрализацией.

Стадия (d). Нейтрализация в сыром эфире остатков бензойной кислоты.

Очистка реакционной массы, содержащей сырой эфир, после проведения стадии отгонки непрореагировавшей бензойной кислоты включает также нейтрализацию оставшейся кислоты в сыром эфире нейтрализующим агентом, в качестве которого используют водный раствор щелочного агента. В качестве щелочного агента используют любое известное из уровня техники основание, например гидроксид натрия, карбонаты натрия, силикаты натрия, гидроксид калия, карбонаты кальция или магния и др. Количество нейтрализующего агента обычно составляет от 0,5 до 3 моль на моль оставшейся кислоты, предпочтительно от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты. Предпочтительно осуществлять процесс нейтрализации при температуре от 50 до 90°C и атмосферном давлении.

Стадия (е). Фильтрация и осушка эфира.

Полученный продукт, представляющий собой сырой эфир, фильтруют с целью отделения адсорбента в случае его использования и остатков гидролизованного на стадии нейтрализации катализатора. Процесс фильтрации осуществляют 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°C.

С целью удаления из полученного сложного эфира на основе бензойной кислоты и гликоля таких компонентов, как вода, растворитель или их пары, далее 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 осуществлять при температуре от 105 до 115°C и давлении от 5 до 10 кПа.

Полученный в соответствии с настоящим изобретением продукт представляет собой сложный эфир на основе бензойной кислоты и спирта, выбранного из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, и характеризуется чистотой не менее 95%. Данный продукт может быть использован в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ), а также в других областях, в том числе в красках, чернилах или лаках, в пластизолях, клеях или компонентах клеящих веществ, в герметизирующих составах.

Изобретение поясняется более подробно на фигуре, на которой представлена технологическая схема получения сложного эфира на основе бензойной кислоты и спирта, выбранного из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10. Представленная на фигуре схема является примером осуществления настоящего изобретения и не ограничивает его конкретными деталями данного раскрытия.

Сложный эфир на основе бензойной кислоты и спирта, выбранного из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, получают с помощью последовательных стадий, представленных ниже.

1) В соответствии со способом согласно настоящему изобретению бензойную кислоту и спирт, выбранный из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, катализатор - тетраизопропоксид титана и необязательно адсорбент вводят в реактор этерификации R1, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством (M1). Также в реактор этерификации R1 вводят ароматический растворитель, предпочтительно ксилол. При этом ароматический растворитель может быть добавлен в реактор этерификации R1 в чистом виде или в виде раствора с бензойной кислотой. Добавляют указанный растворитель в реактор этерификации R1 совместно с остальными компонентами перед осуществлением стадии нагрева или отдельно после достижения в реакторе R1 требуемой начальной температуры (180-200 °C).

2) Далее реакцию смеси исходных компонентов в реакторе R1 нагревают до начальной температуры 180-200°C и проводят процесс этерификации при атмосферном давлении в среде инертного газа, предпочтительно азота.

3) При достижении температуры 180-200°C пары воды и ароматического растворителя с бензойной кислотой через паропровод поступают в конденсатор T1, где конденсируются и поступают в сепаратор S1.

4) В сепараторе S1 происходит разделение смеси на две фазы: нижнюю водную и верхнюю органическую фазу.

5) Нижнюю водную фазу периодически удаляют (сливают) из сепаратора S1.

6) Верхнюю органическую фазу, представляющую собой раствор бензойной кислоты в ароматическом растворителе, из сепаратора S1 циркуляционным насосом H1 направляют обратно в реактор этерификации R1. Циркуляция ароматического растворителя позволяет избежать осаждения кристаллов бензойной кислоты в оборудовании и возвращать ее обратно в реактор этерификации.

7) Для ускорения процесса и увеличения селективности получения целевого продукта через 1 ч после начала нагрева температуру в реакторе этерификации R1 повышают с 180-200°C до 200-220°C, через 2 ч после начала нагрева температуру повышают до 240-250°C.

8) Через 3 ч реакция этерификации завершена и в реакторе этерификации проводят отгонку непрореагировавшей бензойной кислоты. Для этого, при постоянной рециркуляции ароматического растворителя с оптимальным расходом через насос H1, вакуумным насосом понижают давление в сепараторе S1 до 15 кПа, еще через 30 мин понижают давление до 5 кПа. Во время понижения давления ароматический растворитель начинает интенсивно испаряться из реактора R1, попадая по паропроводу сначала в конденсатор T1, затем в сепаратор S1. Благодаря хорошей растворимости бензойной кислоты в ароматическом растворителе при 250°C непрореагировавшая бензойная кислота в виде парожидкостной смеси также беспрепятственно уносится через паропровод в конденсатор совместно с ароматическим растворителем.

9) В сепараторе S1 раствор бензойной кислоты в ароматическом растворителе охлаждают теплообменником T2. Из-за ограниченной растворимости бензойная кислота выпадает из ароматического растворителя в виде твердой фазы. Обедненный бензойной кислотой ароматический растворитель циркуляционным насосом H1 направляют обратно в реактор R1. Цикл испарения - конденсации повторяется.

При этом в соответствии с настоящим изобретением с целью предотвращения безвозвратных потерь непрореагировавшей бензойной кислоты осуществляют ее рециркуляцию на стадию этерификации. Для этого смесь, содержащуюся в сепараторе S1, нагревают до температуры от 60 до 80°C для растворения бензойной кислоты в ароматическом растворителе. Далее раствор бензойной кислоты в ароматическом растворителе из сепаратора S1 насосом H1 перекачивают в реактор R1 по теплоизолированному трубопроводу для повторного использования в процессе этерификации.

Стоит отметить, что отделенная в соответствии с настоящим изобретением бензойная кислота, содержащаяся в сепараторе S1, может быть выгружена в виде насыщенного раствора и использована в ином процессе.

10) Через 4 ч после начала нагрева реакционную массу выгружают из реактора R1. Полученный эфир обрабатывают водным раствором нейтрализующего агента для удаления остатков бензойной кислоты. Условия и соотношения реагентов так же могут быть выбраны из уровня техники.

11) Далее эфир фильтруют с целью отделения твердой фазы, в частности адсорбента в случае его использования, и осушают с целью удаления остатков воды и растворителя, получая сложный эфир на основе бензойной кислоты, который является товарным продуктом.

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Примеры осуществления изобретения:

Пример № 1.

В стальной реактор этерификации объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 3550 г бензойной кислоты, 1500 г диэтиленгликоля, добавили 13 г изопропоксида титана (IV).

Перед началом нагрева в сепаратор был добавлен ксилол в количестве 2500 г. Реакцию проводили при постоянной подаче ксилола в реакционную массу циркуляционным насосом из сепаратора со скоростью 3 л/ч. Нагрели реакционную массу до температуры 200°C, через 1 ч после начала нагрева температуру повысили до 220°C, через 2 ч после начала нагрева температуру повысили до 240°C.

Через 3 ч после начала нагрева понизили давление в реакторе до 15 кПа, еще через 30 мин понизили давление в реакторе до 5 кПа. Через 4 ч после начала нагрева реакционную массу охладили.

Из реактора этерификации выгрузили 4400 г реакционной массы, содержащей 0,5 мас.% бензойной кислоты, 0,3 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 99,0 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 785 г воды, 8 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 1720 г ксилола, 365 г бензойной кислоты.

Пример № 2. Сравнительный.

В стальной реактор этерификации объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 6500 г бензойной кислоты, 2650 г диэтиленгликоля, добавили 23 г изопропоксида титана (IV). Нагрели реакционную массу до температуры 200°C. Процесс этерификации осуществляли при атмосферном давлении. Через 4 ч после начала нагрева температуру повысили до 220°C, через 6 ч после начала нагрева температуру повысили до 240°C, через 8 ч после начала нагрева реакционную массу охладили.

Из реактора этерификации выгрузили 8290 г реакционной массы, содержащей 7,8 мас.% бензойной кислоты, 9 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 83,2 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили фракцию, содержащую 856 г воды, 15 г бензойной кислоты.

Пример № 3. Сравнительный.

Проводили согласно примеру № 2, за исключением того, что добавили 4,5 г изопропоксида титана (IV). Нагрели реакционную массу до температуры 200°C, через 1 ч после начала нагрева температуру повысили до 220°C, через 2 ч после начала нагрева температуру повысили до 240°C, через 4 ч после начала нагрева реакционную массу охладили.

Из реактора этерификации выгрузили 8255 г реакционной массы, содержащей 7,6 мас.% бензойной кислоты, 4,5 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 87,5 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили фракцию, содержащую 878 г воды, 35 г бензойной кислоты.

Пример № 4.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что через 3 ч после начала нагрева давление в реакторе не понижали.

Из реактора этерификации выгрузили 8590 г реакционной массы, содержащей 4,6 мас.% бензойной кислоты, 4 мас.% ксилола, 1,7 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 89,7 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили фракцию, содержащую 890 г воды, 8 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2151 г ксилола, 35 г бензойной кислоты.

Пример № 5.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что через 3 ч после начала нагрева понизили давление в реакторе до 50 кПа.

Из реактора этерификации выгрузили 8270 г реакционной массы, содержащей 4 мас.% бензойной кислоты, 1,3 мас.% ксилола, 1,5 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 93,3 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 892 г воды, 8 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2170 г ксилола, 100 г бензойной кислоты.

Пример № 6.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что через 3 ч после начала нагрева понизили давление в реакторе до 10 кПа.

Из реактора этерификации выгрузили 8020 г реакционной массы, содержащей 2,5 мас.% бензойной кислоты, 0,2 мас.% ксилола, 1 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 96 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 895 г воды, 8 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2256 г ксилола, 210 г бензойной кислоты, 7 г бензоата диэтиленгликоля и 44 г диэфира.

Пример № 7.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что реакцию проводили при постоянной подаче ксилола в реакционную массу циркуляционным насосом из сепаратора со скоростью 6 л/ч.

Из реактора этерификации выгрузили 7620 г реакционной массы, содержащей 3,4 мас.% бензойной кислоты, 0,8 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 95,6 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 895 г воды, 9 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2260 г ксилола, 150 г бензойной кислоты и 500 г дибензоата диэтиленгликоля.

Пример № 8.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что реакцию проводили при постоянной подаче ксилола в реакционную массу циркуляционным насосом из сепаратора со скоростью 1 л/ч.

Из реактора этерификации выгрузили 8230 г реакционной массы, содержащей 4,3 мас.% бензойной кислоты, 0,6 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 93,5 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 895 г воды, 10 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2220 г ксилола, 50 г бензойной кислоты.

Пример № 9.

Проводили согласно примеру № 1, за исключением того, что в качестве растворителя использовали этилбензол.

Из реактора этерификации выгрузили 8070 г реакционной массы, содержащей 3 мас.% бензойной кислоты, 0,5 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 96,5 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили водную фракцию, содержащую 895 г воды, 7 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2320 г этилбензола, 160 г бензойной кислоты.

Пример № 10. Общий пример по нейтрализации.

В стальной реактор объемом 15, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 7900 г реакционной массы, полученной по примеру № 1. Добавили 400 г 5 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Нагрели реакционную массу до температуры 80°C, вели процесс при перемешивании и атмосферном давлении в течении 1 ч. По истечении часа продукт сушили и фильтровали. Получили 7750 г продукта, содержащего 0,6 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 99,4 мас.% дибензоата диэтиленгликоля.

Пример № 11.

В стальной реактор объемом 15 л, снабженный нагревательным элементом и перемешивающим устройством, загрузили 6000 г бензойной кислоты, 2700 г диэтиленгликоля, добавили 4,5 г изопропоксида титана (IV). В сепаратор загрузили смесь 500 г бензойной кислоты и 2500 г ксилолом. Нагрели реакционную массу до температуры 200°C, вели процесс при постоянной подаче ксилола в реакционную массу циркуляционным насосом из сепаратора со скоростью 3 л/ч, при атмосферном давлении, периодически отбирая образец воды из сепаратора S1 на гравиметрический анализ.

Через 1 ч после начала нагрева температуру повысили до 220°C, через 2 ч после начала нагрева температуру повысили до 240°C, через 3 ч после начала нагрева понизили давление в реакторе до 15 кПа, еще через 30 мин понизили давление в реакторе до 5 кПа. Через 4 ч после начала нагрева реакционную массу охладили и выгрузили продукт из этерификатора.

Из реактора этерификации выгрузили 7970 г реакционной массы, содержащей 1,6 мас.% бензойной кислоты, 0,4 мас.% бензоата диэтиленгликоля и 97,7 мас.% дибензоата диэтиленгликоля. Из сепаратора выгрузили фракцию, содержащую 895 г воды, 6 г бензойной кислоты, а также органическую фракцию, содержащую 2500 г ксилола, 280 г бензойной кислоты.

Основные данные по способам согласно примерам 1-11 представлены в таблице.

Результаты процесса этерификации бензойной кислоты спиртом в соответствии с примерами 1-11.

Параметр	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 11
Температура, °С	1. 200 2. 220 3. 240									
Давление, кПа	1. 100 2. 15 3. 5	100	0	100	1. 100 2. 50	1. 100 2. 10	1. 100 2. 15 3. 5			
Общее время реакции, ч	4	8	4	4	4	4	4	4	4	4
Растворитель	Ксилол	-	-	Ксилол	Ксилол	Ксилол	Ксилол	Ксилол	Этилбензол	Ксилол
Расход ксилола, л/ч	3	-	-	3	3	3	6	1	3	3
Давление на стадии отгонки, кПа	до 5	100	100	100	до 50	до 10	до 5	до 5	до 5	до 5
Выход продукта (эфира), %	99,5	88	92	98,8	98,9	98,7	93	99,2	99,2	99,5
Выход побочного моноэфира, %	0,5	6,8	3,3	1,3	1	0,6	0,4	0,2	0,2	0,5
Остаток непрореаг. бензойной кислоты, %	0,5	7,8	7,6	4,6	4	2,5	3,4	4,3	3	1,6

Пример 1 демонстрирует достижение технического результата, описанного в данном изобретении, при оптимальных условиях проведения процесса. Применение ксилола как на стадии этерификации, так и на стадии выделения непрореагировавшей бензойной кислоты из реакционной массы позволяет увеличить выход продукта до 99,5%. Селективность процесса этерификации при этом составила 99%.

В примере 2 способ получения сложных эфиров проводился по стандартной методике без использования ароматического растворителя и при более медленном нагреве реакционной смеси. Представленный в примере 2 способ характеризуется длительностью процесса (8 ч), более высоким содержанием в реакционной массе непрореагировавшей бензойной кислоты и побочно образующегося моноэфира.

Проведение этерификации при более высокой температуре без использования ароматического растворителя, как в примере 3, приводит к сильному загрязнению оборудования кристаллами бензойной кислоты, что делает такой процесс нетехнологичным.

Применение более высокого давления (10-100 кПа) при разделении диэфира и непрореагировавшей бензойной кислоты, как показано в примерах 4, 5 и 6, приводит к неэффективному удалению бензойной кислоты из реакционной массы.

Стоит отметить, что использование активной циркуляции ксилола приводит к резкому снижению выхода целевого продукта за счет сильного разбавления реакционной массы и, следовательно, к уносу бензойной кислоты из реактора R1 в сепаратор S1 (пример 7). При этом использование более слабой по сравнению с примером 1 циркуляции ксилола не так значительно снижает выход диэфира, но ухудшает процесс эффективного выделения непрореагировавшей бензойной кислоты.

В качестве сравнительного приведен пример 9, где в качестве разбавителя был использован этилбензол. Этилбензол позволяет проводить удаление непрореагировавшей бензойной кислоты из реакционной массы, но его эффективность меньше, чем в случае использования ксилола.

Пример 11 иллюстрирует возможность повторного использования отогнанной из реактора бензойной кислоты путем ее нагрева в сепараторе и рецикла в реактор на стадию этерификации.

Таким образом, из примеров осуществления изобретения видно, что наилучший технический результат достигается при получении эфиров на основе бензойной кислоты в соответствии со способом, представленном в настоящем изобретении.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сложных эфиров на основе бензойной кислоты, включающий следующие стадии:

этерификация бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, в присутствии металлосодержащего катализатора в среде ароматического растворителя при ступенчатом увеличении температуры процесса до 180-200°C, далее до 200-220°C и затем до 240-250°C, с получением реакционной смеси, содержащей эфир, непрореагировавшую бензойную кислоту и ароматический растворитель;

- вакуумная отгонка непрореагировавшей бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем из полученной на стадии (а) реакционной смеси с получением сырого эфира;
- рециркуляция отогнанной на стадии (b) непрореагировавшей бензойной кислоты или бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем на стадию этерификации;
- нейтрализация в сыром эфире остатков бензойной кислоты и промывка его водой;
- фильтрация и осушка эфира,
- где в качестве ароматического растворителя используют карбоциклическое соединение, в молекуле которого имеется ароматическая циклическая группировка из шести атомов углерода.
2. Способ по п.1, где в качестве одноатомного спирта с количеством атомов углерода от 6 до 12 используют гексанол, октанол, додеканол, 2-этилгексанол.
 3. Способ по п.1, где в качестве многоатомного спирта с количеством атомов углерода от 2 до 10 используют двухатомный спирт или трехатомный спирт.
 4. Способ по п.3, где в качестве двухатомного спирта используют этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моно-, ди- или трипропиленгликоль, бутиленгликоль, 2,2,4-три-метилпентан-1,3-диол, 1,2-циклогександиметанол, 1,4-циклогександиметанол.
 5. Способ по п.4, где в качестве двухатомного спирта используют диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и триэтиленгликоль.
 6. Способ по п.3, где в качестве трехатомного спирта используют глицерин.
 7. Способ по п.1, где в качестве металлсодержащего катализатора используют органические соединения титана, олова, циркония.
 8. Способ по п.7, где в качестве металлсодержащего катализатора используют композиции, полученные реакцией между ортоэфиром титана и спиртом, кислотой и/или основанием.
 9. Способ по п.7, где в качестве металлсодержащего катализатора используют тетраизопропоксид титана или тетроизобутоксид титана.
 10. Способ по п.1, где металлсодержащий катализатор используют в количестве от 0,01 до 1% от реакционной массы, предпочтительно от 0,04 до 0,06% от реакционной массы.
 11. Способ по п.1, где этерификацию бензойной кислоты спиртом, выбранным из группы, включающей одноатомные спирты с количеством атомов углерода от 6 до 12 или многоатомные спирты с количеством атомов углерода от 2 до 10, осуществляют при молярном соотношении бензойная кислота:спирт от 1:1 до 3:1, предпочтительно от 2:1 до 2,5:1, предпочтительно от 2,05:1 до 2,2:1.
 12. Способ по п.1, где карбоциклическое соединение может быть незамещенным или может содержать один или несколько заместителей, в качестве которых выступают алкильные заместители, которые содержат не более 7 атомов углерода, прежде всего метил, этил или изопропил, и/или алкоксильные заместители, содержащие не более 7 атомов углерода, прежде всего метокси- или этоксигруппу.
 13. Способ по п.1, где в качестве ароматического растворителя используют растворитель с температурой кипения от 110 до 200 °С.
 14. Способ по п.1, где в качестве ароматического растворителя используют кумол, этилбензол, толуол, любой из изомеров ксилола, выбранный из орто-ксилола, пара-ксилола и мета-ксилола, а также их смеси.
 15. Способ по п.1, где в качестве ароматического растворителя используют любой из изомеров ксилола или их смеси.
 16. Способ по п.1, где ароматический растворитель вводят на стадию этерификации в виде раствора с бензойной кислотой.
 17. Способ по п.1, где расход ароматического растворителя составляет от 0,01 до 1 л/ч на литр реакционной массы, предпочтительно от 0,1 до 0,5 л/ч на литр реакционной массы.
 18. Способ по п.1, где ароматический растворитель добавляют в количестве не менее 0,05 кг/кг реакционной массы, предпочтительно не менее 0,2 кг/кг реакционной массы.
 19. Способ по п.1, где увеличение температуры процесса этерификации осуществляют со скоростью от 0,3 до 0,5°С/мин.
 20. Способ по п.1, где этерификацию осуществляют при давлении от 80 до 150 кПа, предпочтительно от 90 до 110 кПа, предпочтительно 100-102 кПа.
 21. Способ по п.1, где этерификацию осуществляют в среде инертного газа.
 22. Способ по п.1, где этерификацию осуществляют при интенсивном перемешивании.
 23. Способ по п.1, где на стадии этерификации дополнительно используют адсорбент.
 24. Способ по п.23, где в качестве адсорбентов используют активированный уголь, целит, перлит.
 25. Способ по п.23, где количество адсорбента составляет от 0,01 до 2 мас.% от реакционной массы, предпочтительно от 0,1 до 1 мас.% от реакционной массы.
 26. Способ по п.1, где вакуумную отгонку непрореагировавшей бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем осуществляют при температуре от 240 до 250°С.
 27. Способ по п.1, где вакуумную отгонку непрореагировавшей бензойной кислоты совместно с ароматическим растворителем осуществляют при давлении от 0,1 до 30 кПа, предпочтительно от 2 до 15 кПа.
 28. Способ по п.1, где с целью рециркуляции бензойной кислоты осуществляют предварительный

нагрев отогнанной на стадии (b) непрореагировавшей бензойной кислоты, возможно совместно с ароматическим растворителем, с целью растворения кристаллов кислоты.

29. Способ по п.28, где нагрев осуществляют до температуры, при которой бензойная кислота переходит в раствор, предпочтительно до температуры от 20 до 150°C, предпочтительно от 40 до 80°C.

30. Способ по п.1, где нейтрализацию в сыром эфире остатков бензойной кислоты осуществляют водным раствором щелочного агента, в качестве которого могут быть использованы гидроксид натрия, карбонаты натрия, силикаты натрия, гидроксид калия, карбонаты кальция или магния.

31. Способ по п.30, где количество щелочного агента составляет от 0,5 до 3 моль на моль оставшейся кислоты, предпочтительно от 1 до 1,5 моль на моль оставшейся кислоты.

32. Способ по п.30, где нейтрализацию осуществляют при температуре от 50 до 90°C.

33. Способ по п.30, где нейтрализацию осуществляют при атмосферном давлении.

34. Способ по п.1, где фильтрацию эфира проводят при температуре от 50 до 90°C.

35. Способ по п.1, где осушку эфира проводят при температуре от 105 до 115°C.

