



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101092358 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200710043819. 6

(22) 申请日 2007. 07. 13

(73) 专利权人 先尼科化工(上海)有限公司  
地址 201707 上海市青浦工业园区汇联路  
1730 号

专利权人 高云鹤  
张朋国  
孙松良

(72) 发明人 高云鹤 孙松良

(74) 专利代理机构 上海世贸专利代理有限责任  
公司 31128

代理人 叶克英

(51) Int. Cl.

C07C 69/40 (2006. 01)

C07C 67/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4271315 A, 1981. 06. 02,

US 6664413 B1, 2003. 12. 16,

宋秀娟等. 对甲基苯磺酸催化合成丁二酸二  
异丙酯. 《化学工业与工程》. 2006, (第 01 期),

审查员 赵凤阁

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

丁二酸二异丙酯的间歇制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种丁二酸二异丙酯的间歇制备方法,包括如下步骤:(1) 将丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入带有分馏塔顶部设有冷凝器和分水器的酯化反应釜,进行酯化反应,在分水器无水分出后,回收脱水剂及过量异丙醇粗酯精制,并收集前馏分;(2) 将回收的脱水剂和过量的异丙醇以及新的丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入反应器,并滴加前馏分;(3) 回流下进行酯化反应;(4) 回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇;(5) 粗酯精制,获得丁二酸二异丙酯和前馏分。本发明集共沸酯化、共沸分馏、回流、分水和回收于一体,实现了脱水剂及过量醇的回收和循环利用,节约能耗和物耗,流程短,投资小,易于操作控制,产品质量稳定。

1. 一种丁二酸二异丙酯的间歇制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入带有分馏塔、顶部设有冷凝器和分水器的酯化反应釜,在回流下,进行酯化反应,在分水器无水分出后,回收脱水剂及过量的异丙醇,然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制,并收集前馏分;

(2) 将步骤(1)回收的脱水剂和过量的异丙醇以及新的丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入所说的反应器,加热至反应釜温度为 $82 \sim 84^{\circ}\text{C}$ ,冷凝器汽相温度为 $76 \sim 77^{\circ}\text{C}$ ,在分水器出现水分后,将步骤(1)的前馏分滴加入反应器;

(3) 在回流下进行酯化反应,并同时通过冷凝器和分水器进行分水,直至无水分出,反应结束;

(4) 提高反应釜温度,回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇;

(5) 然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制,获得产品丁二酸二异丙酯,并收集前馏分。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中:

丁二酸:异丙醇=  $14 \sim 20 : 25 \sim 35$ ,重量比;

丁二酸:催化剂=  $14 \sim 20 : 0.21 \sim 0.61$ ,重量比;

丁二酸:脱水剂=  $14 \sim 20 : 7.0 \sim 10.0$ ,重量比。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所说的催化剂为重量浓度98%的硫酸。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所说的脱水剂为甲苯。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,加热至反应釜温度为 $82 \sim 84^{\circ}\text{C}$ ,冷凝器汽相温度为 $76 \sim 77^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,提高反应釜温度为 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ,冷凝器汽相温度大于 $77^{\circ}\text{C}$ ,回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,前馏分滴加入时间为 $0.5 \sim 1.5$ 小时。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,加热至反应釜温度为 $83 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ,冷凝器温度为 $76 \sim 77^{\circ}\text{C}$ ,在回流下进行酯化反应。

## 丁二酸二异丙酯的间歇制备方法

### 技术领域

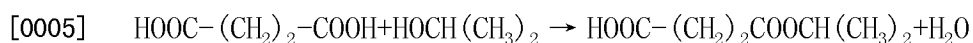
[0001] 本发明涉及丁二酸二异丙酯的制备方法。

### 背景技术

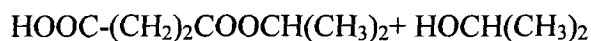
[0002] 丁二酸二异丙酯是一种有机合成中间体,是合成吡咯并吡咯二酮类高级有机颜料的主要原料,还用作气相色谱的固定液。

[0003] 目前,直接合成丁二酸二异丙酯的方法少有报道。EP844, 231、EP728, 731、U. SP4, 795, 824 报道了由马来酸酐与烷基醇(如甲醇和乙醇)经过多次催化酯化生成马来酸二烷基酯,再催化加氢变成丁二酸二异丙酯的方法。

[0004] 间歇批量生产,多采用传统的酯化工艺,即以丁二酸和异丙醇为原料,在酸性条件下,常压催化合成,其酯化反应分两步进行:



[0006] (1)



[0007]



(2)

[0008] 由于异丙醇是非正构和非线性的仲醇,其空间效应较大,酯化反应速率比伯醇(如甲醇和乙醇)类要小得多;生成二元酯的反应是可逆反应,除非采用有效的措施,及时除去水,否则二元酯的含量最多为 95% (mole),必有相应数量的单酯存在。

[0009] 目前的生产方法,为了提高酯化率,必须间歇地向酯化反应釜内加入无水异丙醇,同时生成更多的含水异丙醇,必须在至少由两个塔组成的分馏回收系统内,才能够将含水异丙醇分馏为无水异丙醇,再返回酯化,从而设备多,投资大,物耗和能耗较大。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种丁二酸二异丙酯的间歇制备方法,以克服现有技术存在的上述缺陷。

[0011] 本发明的方法包括如下步骤:

[0012] (1) 将丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入带有分馏塔顶部设有冷凝器和分水器的酯化反应釜,加热至反应釜温度为 82 ~ 84℃,冷凝器汽相温度为 76 ~ 77℃,在回流下,进行酯化反应,在分水器无水分出后,提高反应釜温度为 90 ~ 100℃,冷凝器汽相温度为大于 77℃,回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇,然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制,并收集前馏分;

[0013] 所说的催化剂为重量浓度 98% 的硫酸;

[0014] 所说的脱水剂为甲苯;

[0015] 丁二酸:异丙醇 = 14 ~ 20 : 25 ~ 35,重量比;

- [0016] 丁二酸：催化剂 = 14 ~ 20 : 0.21 ~ 0.61, 重量比；
- [0017] 丁二酸：脱水剂 = 14 ~ 20 : 7.0 ~ 10.0, 重量比；
- [0018] (2) 将步骤 (1) 回收的脱水剂和过量的异丙醇以及新的丁二酸、异丙醇、催化剂和脱水剂加入所说的反应器, 加热至反应釜温度为 82 ~ 84°C, 冷凝器汽相温度为 76 ~ 77°C, 在分水器出现分水后, 将步骤 (1) 的前馏分滴加入反应器, 滴加时间为 0.5 ~ 1.5 小时；
- [0019] 丁二酸：异丙醇 = 14 ~ 20 : 15 ~ 24, 重量比；
- [0020] 丁二酸：催化剂 = 14 ~ 20 : 0.21 ~ 0.61, 重量比；
- [0021] 丁二酸：脱水剂 = 14 ~ 20 : 0.2 ~ 2.5, 重量比；
- [0022] 丁二酸：脱水剂和过量的异丙醇 = 14 ~ 20 : 10 ~ 19.3, 重量比；
- [0023] (3) 加热反应釜维持釜温度为 83 ~ 90°C, 冷凝器汽相温度为 76 ~ 77°C, 在回流下进行酯化反应, 并同时通过冷凝器和分水器进行分水, 直至无水分出, 反应结束；
- [0024] (4) 提高反应釜温度为 90 ~ 100°C, 冷凝器汽相温度大于 77°C ; 回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇；
- [0025] (5) 然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制, 获得产品丁二酸二异丙酯, 并收集前馏分。
- [0026] 以气相色谱法测定含量, GB606-88 卡尔费休法测定水份, 结果如下：
- [0027] 含量大于 99.5% (重量), 水份小于 0.050% (重量)；
- [0028] 以丁二酸为基准, 总收率  $\geq 96\%$ 。
- [0029] 由上述的技术方案可见, 本发明的方法, 集共沸酯化、共沸分馏、回流、分水和回收于一体, 有效地控制了回流液内以及回收液内的水份, 双酯酯化转化率可达到 99% 以上, 实现了脱水剂和过量醇的回收和循环利用。能耗较低, 物耗较低。成品总收率  $\geq 96\%$ 。本发明的方法, 流程短, 设备数量少, 投资小, 易于操作控制, 产品质量稳定。

### 具体实施方式

#### [0030] 实施例 1

[0031] (1) 将 140 公斤丁二酸、250 公斤异丙醇、2.1 公斤 98% 的硫酸和 70 公斤甲苯, 加入带有分馏塔顶部设有冷凝器和分水器的酯化反应釜, 加热至反应釜温度为 83°C, 冷凝器汽相温度为 76.5 ± 0.5°C, 在回流下, 进行酯化反应, 直至分水器无水分出后, 逐步提高反应釜温度至 98°C, 冷凝器汽相温度大于 77°C, 回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇, 然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制, 并收集前馏分 52 公斤；

[0032] (2) 将 100 公斤步骤 (1) 回收的脱水剂和过量的异丙醇以及 140 公斤丁二酸、150 公斤异丙醇、2.1 公斤 98% 的硫酸和 3 公斤甲苯加入所说的反应器, 加热至反应釜温度为 83°C, 冷凝器汽相温度为 76°C, 在分水器出现水分后, 将步骤 (1) 的 52 公斤前馏分滴加入反应器, 滴加时间为 0.5 小时；

[0033] (3) 加热反应釜并维持釜温为 86.5 ± 3.5°C, 冷凝器汽相温度 76.5 ± 0.5°C, 在回流下进行酯化反应, 并同时通过冷凝器和分水器进行分水, 直至无水分出, 反应结束；

[0034] (4) 逐步提高反应釜温度至 98°C, 冷凝器汽相温度大于 77°C ; 回收反应器中的脱水剂和过量的异丙醇；

[0035] (5) 然后将酯化反应生成的粗酯进行后处理和精制, 获得 231 公斤产品丁二酸二

异丙酯,并收集前馏分 52 公斤。

[0036] 以气相色谱法测定含量,GB606-88 卡尔费休法测定水份,结果如下:

[0037] 重量含量 99.75%,水份 0.025% (重量);

[0038] 以丁二酸为基准,总收率为 96.3%。