



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107311868 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201710486625.7

(22)申请日 2017.06.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107311868 A

(43)申请公布日 2017.11.03

(73)专利权人 北京理工大学  
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

专利权人 鄞城鼎晟化工科技有限公司

(72)发明人 吴芹 黎汉生 周广增 宋淑芬  
任荣 史大昕 成金玉

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

C07C 69/76(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101074197 A,2007.11.21,

CN 104774284 A,2015.07.15,

US 4332738 A,1982.06.01,

G.Pipus et al.Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor.《Chemical Engineering Journal》.2000,第27卷(第3期),第239-245页.

审查员 万蜜

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,所述方法是以以甲醇、对叔丁基苯甲酸为原料,在催化剂为磺酸树脂的作用下进行酯化反应,分离即得对叔丁基苯甲酸甲酯。其中所述磺酸树脂催化剂绿色环保、易与产品分离,能循环使用。本方法具有催化剂稳定性好、反应活性高、环境友好、无设备腐蚀、产物容易分离、催化剂可循环使用等诸多优点。

1. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力1Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

2. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应5h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

3. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为15%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应3h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

4. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为5%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

5. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为5:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度140℃,反应压力2Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应4h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

6. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为20:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应4h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

7. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为20:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.6Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应2h后,将反应

液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

8. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为8:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.4Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应5h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

9. 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,其特征在于,将摩尔比为8:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力0.9Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应;反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯。

## 一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,具体涉及一种在绿色酸催化剂的作用下制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法。

### 背景技术

[0002] 对叔丁基苯甲酸甲酯作为重要有机合成中间体和医药中间体,广泛应用于化学合成、化妆品、药品、香精香料等行业。市场的年需求量非常大,因此,研究对叔丁基苯甲酸甲酯的合成具有重要的价值。

[0003] 对叔丁基苯甲酸甲酯生产方法主要是将对叔丁基苯甲酸与甲醇在酸催化剂的催化作用下发生酯化反应制得。传统的对叔丁基苯甲酸甲酯的合成方法是采用浓硫酸作为催化剂,直接催化酯化反应,虽然产率高,但有机物易失水、碳化,且反应时间长,分离后处理等困难。并且这种方法对环境污染影响较大,其废水排放量大,对设备腐蚀严重。而另一种方法通常是采用无水 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、硫酸钛作为催化剂合成对叔丁基苯甲酸甲酯,这种方法需要采用蒸馏分水工艺控制回流反应,虽然转化率高、操作简单,但此方法所用到的催化剂易水解,反应需在严格无水条件下进行,并且反应过程中需持续分水。因此,寻求活性高、催化剂稳定性好、产物容易分离的绿色酸性催化剂催化制备对叔丁基苯甲酸甲酯是目前需解决的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种以甲醇、对叔丁基苯甲酸为原料,在催化剂为磺酸树脂的作用下进行酯化反应制备对叔丁基苯甲酸甲酯的新方法。该方法具有催化剂稳定性好、反应活性高、环境友好、无设备腐蚀、产物容易分离、催化剂可循环使用等优点。

[0005] 所述方法具体为:将甲醇、对叔丁基苯甲酸、磺酸树脂混合,加热,进行酯化反应,离心分离,取上层产品旋蒸分离即为对叔丁基苯甲酸甲酯;

[0006] 其中,所述离心分离后下层为磺酸树脂催化剂。

[0007] 所述磺酸树脂催化剂为含 $SO_3H$ 官能团的树脂催化剂,优选聚苯乙烯磺酸树脂、全氟磺酸树脂中的一种或两种。

[0008] 其中,树脂类含磺酸官能团催化剂较易分离。

[0009] 所述磺酸树脂催化剂为固体,在反应结束后,产品与催化剂易于分离,因此所述磺酸树脂催化剂可反复循环使用。

[0010] 其中本发明没有严格的无水条件限制,因此甲醇可以以任一浓度的状态参与反应,优选为纯甲醇。

[0011] 本发明进一步提出,所述方法具体采用步骤制备:

[0012] 1) 将甲醇、对叔丁基苯甲酸、磺酸树脂混合,在温度为 $50\sim 200^\circ C$ 、压力为 $0.1\sim 4Mpa$ 的条件下,搅拌 $0.1\sim 15h$ 进行反应,得反应液;

[0013] 2) 将步骤1)所得的反应液进行离心分离,取上层粗产品进行旋蒸处理,即得对叔

丁基苯甲酸甲酯。

[0014] 所述上层粗产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再升温旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。

[0015] 所述对叔丁基苯甲酸与甲醇的摩尔比为1:1~1:30,优选:1:8~1:10。

[0016] 所述催化剂的重量为所述原料重量的1%~20%,优选为10%。

[0017] 所述压力为0.1~4Mpa;

[0018] 所述温度为50~200℃;

[0019] 所述反应的时间为0.1~15h。

[0020] 本发明进一步提出的优选方案为,一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] 1) 将摩尔比为1:8~1:10的对叔丁基苯甲酸、甲醇的原料加入反应器中,再加入占原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂或全氟磺酸树脂催化剂,在温度为100~120℃、压力为1~1.6Mpa的条件下,搅拌2~8h进行反应,得反应液;

[0022] 2) 将步骤1) 所得的反应液进行离心分离,取上层粗产品进行旋蒸处理,即得对叔丁基苯甲酸甲酯;

[0023] 所述离心分离后下层为催化剂,所述催化剂被循环使用。

[0024] 本发明另一目的在于提出一种利用上述任一方法制备的对叔丁基苯甲酸甲酯。

[0025] 本发明所述的一种制备对叔丁基苯甲酸甲酯的方法,至少包含如下优点:

[0026] 1) 所采用的磺酸树脂催化剂稳定性好、绿色环保;

[0027] 2) 催化反应活性高,反应速度快,反应条件相对温和,反应要求低,易于工业化生产。

[0028] 3) 本发明不会造成反应设备的腐蚀和环境污染,生产过程环境友好,降低对反应设备耐腐蚀的要求;

[0029] 4) 反应结束后,催化剂与产物容易分离,催化剂可循环使用,有利于降低生产成本。

## 具体实施方式

[0030] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0031] 实施例1

[0032] 将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力1Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为95%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0033] 实施例2

[0034] 将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应5h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲

酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为96%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0035] 实施例3

[0036] 将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为15%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应3h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为94%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0037] 实施例4

[0038] 将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为5%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为94%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0039] 实施例5

[0040] 将摩尔比为10:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度80℃,反应压力0.8Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为80%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0041] 实施例6

[0042] 将摩尔比为5:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的全氟磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度140℃,反应压力2Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应4h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为94%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0043] 实施例7

[0044] 将摩尔比为20:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力1.5Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应4h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为96%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0045] 实施例8

[0046] 将摩尔比为20:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.6Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应2h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为95%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0047] 实施例9

[0048] 将摩尔比为8:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度120℃,反应压力1.4Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应5h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为96%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0049] 实施例10

[0050] 将摩尔比为8:1的甲醇、对叔丁基苯甲酸的原料加入反应器中,再加入原料重量百分比为10%的聚苯乙烯磺酸树脂催化剂,加热,在反应温度100℃,反应压力0.9Mpa的条件下,搅拌,进行酯化反应。反应8h后,将反应液出料离心分离,所得上层产品即为对叔丁基苯甲酸甲酯、水和少量原料对叔丁基苯甲酸、甲醇的粗产品,将上层产品旋蒸先除去甲醇、水,然后再旋蒸获得目标产品对叔丁基苯甲酸甲酯,其中未反应的对叔丁基苯甲酸和甲醇回收利用,下层催化剂循环使用。对叔丁基苯甲酸甲酯的收率为95%,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0051] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的