



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110114336 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201880005387.6

(22)申请日 2018.09.05

(30)优先权数据

10-2017-0114624 2017.09.07 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/010385 2018.09.05

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/050281 K0 2019.03.14

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李哈娜 李成圭 申俊浩 田炯

金显圭

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 李琳 贾霖

(51)Int.Cl.

C07C 67/54(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

C07C 69/82(2006.01)

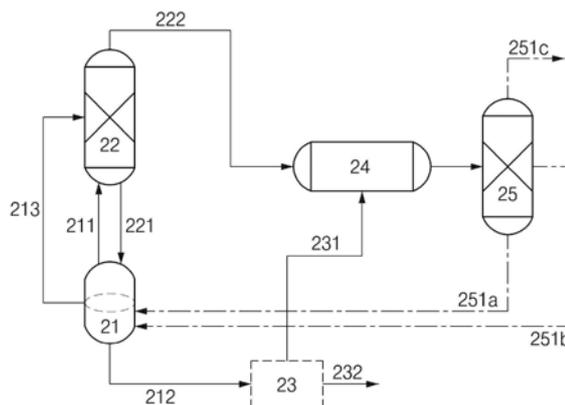
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

酯组合物制备系统及使用其的酯组合物制备方法

(57)摘要

本发明提供一种酯组合物制备系统,包括集成反应器、气液分离塔、纯化单元、醇储存罐以及混合醇分离塔,本发明的目的是提供一种高效、经济、简化的酯组合物制备系统。本发明能够提供一种简化的酯组合物制备系统,该系统通过引入集成反应器(使酯化化合物的产物反应和酯组合物产物反应在一个空间中进行)、混合醇分离塔和气液分离塔,能够减少设备空间,大幅减少反应设备,并减少转移时间。本发明还提供了一种使用该酯组合物制备系统的酯组合物制备方法。



1. 一种制备系统,包括:

集成反应器,所述集成反应器设置有进行直接酯化和酯交换的内部反应空间、连接到气相区的上出口管线以及连接到液相区的下出口管线,所述直接酯化是第一醇和包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物的反应,所述酯交换是所述直接酯化的产物和第二醇的反应;

气液分离塔,所述气液分离塔设置有气液分离空间、下回收管线以及上流出管线,来自所述集成反应器的气化反应产物和气相低沸点混合物通过所述集成反应器的所述上出口管线流入所述气液分离空间中,并且在所述气液分离空间中进行气液分离,液化反应产物通过所述下回收管线被回收到所述集成反应器,所述气相低沸点混合物通过所述上流出管线流出;

纯化单元,所述纯化单元设置有纯化浴、纯化产物管线以及醇回收管线,通过所述集成反应器的所述下出口管线流出的酯组合物以及所述第二醇在所述纯化浴中分离,纯化的酯组合物通过所述纯化产物管线排出,所述第二醇通过所述醇回收管线被回收;

醇储存罐,所述醇储存罐设置有内部空间,所述内部空间中储存有所述第一醇和所述第二醇,并且所述醇储存罐连接到所述气液分离塔的所述上流出管线以及连接到所述纯化单元的所述醇回收管线,以便储存所述第一醇和所述第二醇的混合醇;以及

混合醇分离塔,所述混合醇分离塔设置有醇分离空间以及一个或多个再循环管线,所述混合醇从所述醇储存罐流入所述醇分离空间中,并且在所述醇分离空间中所述混合醇根据醇的烷基碳原子数而分离,分离的醇通过所述一个或多个再循环管线再循环,

其中,所述气液分离塔中的反应产物为所述直接酯化的产物或所述酯交换的产物,并且所述低沸点混合物包含所述第一醇和所述第二醇中的一者或多者。

2. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述制备系统还具有与所述集成反应器中的所述液相区连接的中间出口管线,并且所述中间出口管线连接到所述气液分离塔的中间部,所述气液分离塔的所述中间部在该塔的高度方向上的一半处或更高处。

3. 根据权利要求2所述的制备系统,其中,通过所述集成反应器的所述中间出口管线,所述直接酯化的液相反应产物和包含未气化的所述第一醇的低沸点混合物流出。

4. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述混合醇分离塔的所述再循环管线包括用于所述第一醇的再循环管线和用于所述第二醇的再循环管线。

5. 根据权利要求1所述的制备系统,还包括产物储存罐,其中所述产物储存罐连接到所述纯化单元的所述纯化产物管线。

6. 根据权利要求1所述的制备系统,该制备系统是间歇反应系统。

7. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物是对苯二甲酸。

8. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述第一醇和所述第二醇是伯醇,并且所述第一醇的碳原子数大于所述第二醇的碳原子数。

9. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述第一醇和所述第二醇的烷基碳原子数为1至12。

10. 根据权利要求1所述的制备系统,其中,所述酯组合物是三种酯化合物的混合物。

11. 一种酯组合物制备方法,包括:

步骤S1,在集成反应器中通过直接酯化包含两个或多个羧基的羧酸类化合物和第一醇来制备酯化合物和水分;

步骤S2,在所述集成反应器中去除包含未反应的所述第一醇和所述水分的低沸点混合物,并将所述第一醇回收至醇储存罐中;

步骤S3,将第二醇加入到所述集成反应器中,并通过所述酯化合物和所述第二醇的酯交换来制备所述酯组合物;以及

步骤S4,将所述酯组合物进行纯化并将混合醇回收至醇储存罐。

12.根据权利要求11所述的制备方法,其中,在所述步骤S2中,去除未反应的所述第一醇,以使其为所述集成反应器中物质总重量的2重量%或更少。

13.根据权利要求11所述的制备方法,其中,在所述步骤S2中,通过气液分离塔进行所述低沸点混合物的去除,而对于所述低沸点混合物,气相低沸点混合物通过减压流入所述气液分离塔中,而液相低沸点混合物通过连接到所述集成反应器中的液相区的管线流入所述气液分离塔中。

14.根据权利要求11所述的制备方法,还包括:步骤S5,根据碳原子数分离所述醇储存罐中的所述混合醇,以使所述第一醇再循环到所述步骤S1,使所述第二醇再循环到所述步骤S3。

酯组合物制备系统及使用其的酯组合物制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年9月7日提交的韩国专利申请No.10-2017-0114624的优先权权益,该专利申请的全部公开内容并作本说明书的一部分。

技术领域

[0003] 本发明涉及使用集成反应器的酯组合物制备系统以及使用其的酯组合物制备方法。

背景技术

[0004] 邻苯二甲酸酯类增塑剂占全球增塑剂市场的92% (参见Mustafizur Rahman and Christopher S.Brazel,Progress in Polymer Science 2004,29,1223-1248,“The plasticizer market:an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges (增塑剂市场:对传统增塑剂及研究趋势的评估以迎接新的挑战)”)。它是一种添加剂,用来主要使聚氯乙烯(以下称为PVC)具有柔性、耐久性和耐寒性,以及在熔化过程中降低粘度以改善加工性。它以不同的量添加到PVC中,并广泛用于从硬制品(例如刚性管)到软制品(由于其软且柔性良好,可用于例如食品包装材料、血袋、地板材料等)的各种应用中。因此,它比任何其它材料与现实生活的关系都更密切,并且与人体的直接接触无法避免。

[0005] 然而,尽管邻苯二甲酸酯类增塑剂与PVC相容并且具有赋予柔性的优异能力,但最近对含有邻苯二甲酸酯类增塑剂的PVC产品的有害性产生了争论,说PVC产品在现实生活中使用时邻苯二甲酸酯类增塑剂会从中泄漏出来,并成为推测的内分泌干扰(环境激素)物质和重金属水平的致癌物质(参见N.R.Janjua等,“Systemic Uptake of Diethyl Phthalate,Dibutyl Phthalate,and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans(全身外用后邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和对羟基苯甲酸丁酯的全身吸收与人类生殖和甲状腺激素水平)”,Environmental Science and Technology 2008,42,7522-7527)。特别是,自从邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)(其为20世纪60年代美国使用最多的邻苯二甲酸酯类增塑剂)从PVC产品中泄漏的报道以来,20世纪90年代人们对环境激素产生了兴趣,并且就邻苯二甲酸酯类增塑剂对人类危害的全球环境监管以及各种研究已经开始。

[0006] 因此,为了应对由于邻苯二甲酸酯类增塑剂的泄漏引起的环境激素问题和环境监管,许多研究人员在研究开发一种新的、替代的、非邻苯二甲酸酯类的增塑剂,该增塑剂不含邻苯二甲酸酯类增塑剂的生产中所使用的邻苯二甲酸酐;或开发一种泄漏抑制技术,该泄漏抑制技术可以抑制邻苯二甲酸酯类增塑剂的泄漏,以大大减少对人体的危害,并符合环境标准。

[0007] 同时,作为非邻苯二甲酸酯类增塑剂,对苯二甲酸酯类增塑剂已成为人们关注的焦点,因为其在物理性质方面等同于邻苯二甲酸酯类增塑剂,但没有环境问题。已经开发了

各种对苯二甲酸酯类增塑剂,并且已积极地进行了对具有优异物理性质的对苯二甲酸酯类增塑剂的开发的研究、以及对用于制备这种对苯二甲酸酯类增塑剂的设备的研究。在工艺设计方面,需要更高效、经济和简单的工艺设计。

[0008] 现有文献

[0009] 专利文献

[0010] (专利文献1) 韩国专利No.10-1354141

[0011] 非专利文献

[0012] (非专利文献1) Mustafizur Rahman and Christopher S. Brazel, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges (增塑剂市场: 对传统增塑剂及研究趋势的评估以迎接新的挑战)", *Progress in Polymer Science* 2004, 29, 1223-1248

[0013] (非专利文献2) N.R. Janjua et al. "Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans (全身外用后邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和对羟基苯甲酸丁酯的全身吸收与人类生殖和甲状腺激素水平)", *Environmental Science and Technology* 2008, 42, 7522-7527

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 本发明的一方面提供一种高效、经济和简化的酯组合物制备系统。本发明的一方面提供一种简化的酯组合物制备系统以及使用该酯组合物制备系统的酯组合物制备方法,该酯组合物制备系统通过引入集成反应器(其中制备酯化合物的反应和制备酯组合物的反应在一个空间中进行)、混合醇分离塔和气液分离塔能够减少设备空间,大幅去除反应设备,并减少转移时间。

[0016] 技术方案

[0017] 根据本发明的实施例,提供一种制备系统,包括:集成反应器,所述集成反应器设置有进行直接酯化(direct esterification)和酯交换(trans-esterification)的内部反应空间、连接到气相区的上出口管线以及连接到液相区的下出口管线,所述直接酯化是第一醇和包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物的反应,所述酯交换是所述直接酯化的产物与第二醇的反应;气液分离塔,所述气液分离塔设置有气液分离空间、下回收管线以及上流出管线,来自所述集成反应器的气化反应产物和气相低沸点混合物通过所述集成反应器的所述上出口管线流入所述气液分离空间中,并且在所述气液分离空间中进行气液分离,液化反应产物通过所述下回收管线被回收至所述集成反应器,所述气相低沸点混合物通过所述上流出管线流出;纯化单元,所述纯化单元设置有纯化浴、纯化产物管线以及醇回收管线,通过所述集成反应器的所述下出口管线流出的酯组合物以及所述第二醇在所述纯化浴中分离,纯化的酯组合物通过所述纯化产物管线排出,所述第二醇通过所述醇回收管线被回收;醇储存罐,所述醇储存罐设置有内部空间,所述内部空间中储存有所述第一醇和所述第二醇,并且所述醇储存罐连接到所述气液分离塔的所述上流出管线以及连接到所述纯化单元的所述醇回收管线,以便储存所述第一醇和所述第二醇的混合醇;以及混合醇分离塔,

所述混合醇分离塔设置有醇分离空间以及一个或多个再循环管线,所述混合醇从所述醇罐流入所述醇分离空间中,并且在所述醇分离空间中所述混合醇根据醇的烷基碳原子数而分离,分离的醇通过所述一个或多个再循环管线再循环,其中,所述气液分离塔中的反应产物为所述直接酯化的产物或所述酯交换的产物,并且所述低沸点混合物包含所述第一醇和所述第二醇中的一者或多者。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明能够减少设备空间,大幅去除反应设备,并减少转移时间,因此,能够提供一种高效、经济和简化的酯组合物制备系统以及使用该酯组合物制备系统的酯组合物制备方法。

附图说明

[0020] 图1是工艺流程图,示出了制备酯组合物的传统工艺的示例;

[0021] 图2是工艺流程图,示出了根据本发明的制备系统制备酯组合物的工艺的示例。

具体实施方式

[0022] 在下文中,将详细描述本发明以帮助理解本发明。

[0023] 本发明的说明书和权利要求书中所使用的术语或词语不应解释为限于通常的或词典中的含义,基于发明人可以适当地定义术语的概念从而以最佳方式解释其发明的原则,这些术语或词语应被解释为与本发明的技术构思一致的含义和概念。

[0024] 酯组合物制备系统

[0025] 根据本发明的一方面,提供了一种制备系统,包括:集成反应器;气液分离塔;纯化单元;醇储存罐;以及混合醇分离系统。

[0026] 具体地,集成反应器设置有:进行直接酯化和酯交换的内部反应空间、连接到气相区的上出口管线、以及连接到液相区的下出口管线,所述直接酯化是第一醇和包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物的反应,所述酯交换是所述直接酯化的产物与第二醇的反应。

[0027] 此外,气液分离塔设置有:气液分离空间、下回收管线以及上流出管线,来自所述集成反应器的直接酯化的气化产物和气相低沸点混合物通过所述集成反应器的所述上出口管线流入所述气液分离空间中,并且在所述气液分离空间中进行气液分离,直接酯化的液化产物通过所述下回收管线被回收到所述集成反应器,包含所述第一醇的所述气相低沸点混合物通过所述上流出管线流出。

[0028] 在直接酯化的过程中,水和第一醇包含在通过所述上出口管线流出的气相低沸点混合物中,并且水和第一醇通过回流和滗析彼此分离,然后第一醇可以被回收到反应器。在直接酯化结束之后及酯交换之前,第一醇包含在通过所述上出口管线流出的气相低沸点混合物中,因此,可以去除第一醇。在酯交换的过程中,少量的第一醇和第二醇包含在通过上出口管线流出的气相低沸点混合物中,因此,第一醇和第二醇可以通过回流被回收到反应器。

[0029] 此外,所述制备系统还具有中间出口管线,中间出口管线是连接到所述集成反应器中的液相区的管线。中间出口管线连接到所述气液分离塔的侧部,具体地,它可以连接到所述气液分离塔高度方向上一半处或更高处的侧部。

[0030] 由于气相物质通过上出口管线流至气液分离塔,所以通过中间出口管线,液相物质可以流至气液分离塔。具体地,液相反应产物和非气化低沸点混合物可以通过中间出口管线流至气液分离塔。

[0031] 设置中间出口管线可以具有各种优点,诸如利用气液分离塔使气液分离效率最大化、由于分离效率的提高使工艺时间缩短、使要去除物质的去除水平最优化等。

[0032] 纯化单元设置有:纯化浴、纯化产物管线、以及醇回收管线,通过所述集成反应器的下出口管线流出的酯组合物以及第一醇和第二醇在纯化浴中分离,纯化的酯组合物通过所述纯化产物管线排出,第一醇和第二醇通过所述醇回收管线被回收。醇储存罐设置有内部空间,所述内部空间中储存有第一醇和第二醇,并且醇储存罐连接到所述气液分离塔的上流出管线以及连接到所述纯化单元的醇回收管线,以便储存第一醇和第二醇的混合醇。

[0033] 所述纯化单元可以利用包括一个或多个纯化浴以及冷凝器等来进行纯化,并且可以根据所需的纯度将适当数量的设备应用于纯化单元,在某些情况下,可以将蒸馏塔设置到纯化单元。各个设备可以是,但不特别限于,本领域中通常用于纯化的设备。

[0034] 混合醇分离塔设置有:醇分离空间、一个或多个再循环管线、以及一个排出管线,混合醇从醇罐流入醇分离空间,并且在醇分离空间中混合醇根据醇的烷基碳原子数而分离,分离的醇通过所述一个或多个再循环管线再循环。

[0035] 此外,所述混合醇分离塔的一个或多个再循环管线可以优选为两个再循环管线。它们可以是第一醇再循环管线和第二醇再循环管线,第一醇通过第一醇再循环管线再循环到所述集成反应器,第二醇通过第二醇再循环管线再循环到所述集成反应器。所述一个排出管线可以是排出水的管线。

[0036] 根据本发明的酯组合物制备系统不丢弃两种醇以及水的混合物,但通过引入混合醇分离塔能将它们分离并重新使用,从而提高经济效率。

[0037] 此外,所述制备系统还可以包括产物储存罐,其中该产物储存罐可以连接到所述纯化单元的纯化产物管线。

[0038] 根据本发明的实施例,所述制备系统可以是间歇反应系统,其中,在一个循环后可以进行诸如醇回收等工艺。

[0039] 此外,优选地,作为直接酯化的原材料的包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物可以是对苯二甲酸。第一醇和第二醇可以是伯醇,并且优选地,-OH基团的数量是一个。例如,在两个或更多个-OH基团的情况下,理解为可以朝着聚酯进行聚合。因此,这会与根据本发明的制备系统中所应用的工艺条件不相容,并且由于所述聚合之故,反应器中会发生污垢。另外,它偏离了本发明的获得酯组合物的目的。因此,优选地,第一醇和第二醇是伯醇,具有一个-OH基团的伯醇。

[0040] 此外,第一醇和第二醇可以分别具有不同数量的烷基碳原子。第一醇的烷基碳原子的数量可以大于第二醇的烷基碳原子的数量。可以使用具有包括1至12个碳原子的烷基的醇。优选地,第一醇的烷基碳原子的数量可以是6至12,第二醇的烷基碳原子的数量可以是1至5。更优选地,第一醇的烷基碳原子的数量可以是7至10,第二醇的烷基碳原子的数量可以是2至4。

[0041] 根据本发明的实施例的制备系统中的目标产物为酯组合物,其可以包括三种酯化合物。优选地,其可以是包含三种对苯二甲酸酯的对苯二甲酸酯组合物。

[0042] 在下文中,将参照附图详细描述本发明的示例。

[0043] 图1示出了制备酯组合物的常规系统的工艺流程图的示例。制备酯组合物的常规系统可以大致分为两个阶段,即用于制备酯化合物的直接酯化工艺第一阶段以及使用所述酯化合物制备酯组合物的酯交换工艺第二阶段。通常,这两个工艺分开进行。

[0044] 具体地,在直接酯化工艺第一阶段的情形中,在第一反应器11a中,第一醇与包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物进行直接酯化,并在直接酯化结束之后,使用第一气液分离塔12a将第一醇和水去除。在此,去除的第一醇流入第一醇储存罐14a中。在第一醇储存罐14a中储存这些第一醇,并且当整个一个循环过程完成时,将这些第一醇再次供应到第一反应器11a。

[0045] 包括直接酯化所产生的酯化合物和诸如未反应的第一醇等副产物的流从第一反应器11a流出并流入第一缓冲罐16a中。第一缓冲罐16a可以根据未反应的第一醇去除塔17的分离能力来控制产物和副产物的流动,并将适于该分离能力的未反应的第一醇送至未反应的第一醇去除塔17,以便去除未反应的第一醇。

[0046] 在先前阶段在第一反应器11a和第一气液分离塔12a中的反应以间歇模式(batch mode)进行,而在后续阶段在第一醇去除塔17中的反应则以连续模式进行,对此,第一缓冲罐16a可以用于连接所述间歇过程和所述连续过程。

[0047] 随后,去除了未反应的第一醇的产物流,即包括酯化合物的产物流,流入第二缓冲罐16b。第二缓冲罐16b用于储存作为直接酯化产物的酯化合物,并将该酯化合物供应到发生酯交换的第二反应器11b。在此,去除了的未反应的第一醇被回收到醇储存罐14a。

[0048] 在此,在第二缓冲罐16b的先前阶段连续地进行醇去除工艺,而在第二缓冲罐16b的后续阶段在第二反应器11b中进行作为间歇反应的酯交换反应,对此,第二缓冲罐16b也可以是用于连接所述连续过程和所述间歇过程的设备。

[0049] 第二阶段的酯交换工艺与直接酯化工艺类似地进行,并且第二反应器11b中的酯化合物和第二醇的酯交换反应产生酯组合物。类似于直接酯化工艺,当反应完成时,未反应的第二醇以及作为酯交换反应产物(副产物)的第一醇通过第二气液分离塔12b被去除,并被回收到混合醇罐14b。

[0050] 此外,当反应完成并且产物流从反应器排出时,该流可以流入中和器18和纯化部13中,使得产物可以通过纯化设备进行纯化。在图1中,中和器18和纯化部13示为单独的的设备,但这些设备可以集成到一个设备中。

[0051] 然而,这种传统的酯组合物制备工艺具有许多冗余的设备和许多类似的工艺,由于醇混合时气液分离效率降低、难以分离混合醇等原因,不能应用集成设备。

[0052] 然而,与制备酯化合物的工艺和使用酯化合物制备酯组合物的工艺组合使用的传统系统相比,根据本发明的用于酯组合物的集成反应系统由于高效气液分离塔和混合醇分离塔的应用可以大大减少冗余工艺设施,减少一半或更多的工厂用地,因此,由于生产成本、工艺操作费用等的降低而获得经济效率,并且由于工艺简化而使效率最大化。

[0053] 图2示出了根据本发明的制备系统的工艺流程图的示例。

[0054] 参照图2,在集成反应器21中,直接酯化和酯交换可以在同一空间中顺序地进行,使得与使用两个反应器的情形相比可以减少设备。通过引入混合醇分离塔25,可以分离第一醇和第二醇,并针对每个反应循环将它们适当地再循环到反应器,即使这两种醇和其他

具有低沸点的副产物一起流入醇储存罐24中。

[0055] 此外,在传统工艺中,存在单独的反应器和单独的分离工艺(设施,例如冷凝器、回流浴等,包括分离塔),使得连续过程和间歇过程并存,因此,在设计中必须包括用于连接连续过程和间歇过程的设备。然而,如在本发明中那样,如果反应器是集成的并且分离工艺是集成的,使得能够分离混合醇,则即使去除了诸如缓冲罐16a和16b等设施,也可以进行工艺操作。

[0056] 具体地,起始的包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物以及第一醇可以加入到集成反应器21中以开始反应,然后,酯化合物、未反应的第一醇、包含两个或更多个羧基的羧酸类化合物以及作为副产物的水分可以通过直接酯化而产生。

[0057] 在直接酯化过程中必须去除作为酯化副产物而产生的水。可以通过气液分离塔22来去除水。具体地,在直接酯化过程中,气相低沸点化合物可以通过集成反应器21的上出口管线211流出。在此,低沸点化合物可以包括水和第一醇。在此,水和第一醇通过气液分离塔22和连接到塔顶部的冷凝器(未示出)以及滗析器(未示出)进行分离。第一醇可以回流,然后再次流入反应器中,而水则可以被去除。通过回流回收的第一醇可以通过入口管线回收。该入口管线可以连接到气液分离塔22的底部,使得第一醇可以通过下回收管线221回收集成反应器21。

[0058] 当直接酯化结束时,为了进行酯交换,可以将第二醇加入到集成反应器21中。为了在酯交换反应(其为平衡反应)中使反应朝产物进行,必须在加入第二醇之前去除作为产物的第一醇。第一醇的去除可以通过气液分离塔22进行。

[0059] 在集成反应器21中气化的直接酯化产物以及气相低沸点混合物可以通过集成反应器21的上出口管线211流出,并且流入气液分离塔22。在此,向气液分离塔22的转移可以通过降低压力来进行。流入气液分离塔22的气相物质的气液分离可以通过塔中的气液分离空间中的沸点差和质量转移来进行。气化的直接酯化产物再次液化,并通过气液分离塔22的下回收管线221流回反应器。作为低沸点混合物的第一醇可以通过上流出管线222流入醇储存罐24中并储存在其中。

[0060] 由于质量转移面积(mass transfer area)小,以及通过压力降低将集成反应器21中的气相物质转移到气液分离塔的效率低,因此可以使未气化的低沸点混合物和液相直接酯化产物优选地通过设置为与集成反应器21的液相区连接的中间出口管线213而流动。中间出口管线213可以连接到气液分离塔22高度方向上一半处或更高处的侧部。用于将反应器中的液相区中的液相物质送至气液分离塔22的动力装置(未示出)可以设置在中间出口管线中,并且该动力装置可以是各种泵(未示出)。集成反应器21设置有流入气液分离塔22的中间出口管线,可以因质量转移面积的增加而使气液分离效率最大化,以便在短时间内在反应器中将未反应的第一醇去除到所需的水平。

[0061] 从气液分离塔22中去除的第一醇可以流入醇储存罐24中,并储存在那里,并且在一段时间之后或者立即流入混合醇分离塔25中,在混合醇分离塔25中可以进行第一醇和第二醇的分离工艺。

[0062] 同时,在集成反应器21中在直接酯化结束以及未反应的第一醇去除之后,为了进行酯交换,可以将第二醇加入到集成反应器21中。

[0063] 这里,在集成反应器21中可以存在反应物供应部(未示出)。所有反应物,例如包含

两个或更多个羧基的羧酸类化合物、第一醇、第二醇等,可以通过一个反应物供应部注入。也可以提供各个供应部,并且可以通过各个供应部注入每种反应物。另外,在一个反应循环后,从醇储存罐24中,混合醇通过混合醇分离塔25分离,使得第一醇和第二醇可以通过醇再循环管线251a和251b注入反应器中。

[0064] 在加入第二醇后,与作为直接酯化产物的酯化合物进行的酯交换可以在集成反应器21中进行,并且后续过程可以类似于直接酯化。另外在酯交换过程中,如在直接酯化中那样,通过气液分离塔22气化的第一醇以及第二醇可以通过冷凝器(未示出)和滗析器(未示出)再次回收到集成反应器21。

[0065] 当酯交换完成时,酯交换的产物可以经过商业化的纯化工艺,该产物可以通过集成反应器的下出口管线212并流入纯化单元23。在纯化单元23中,可以使用包括一个或多个纯化浴、冷凝器等的设施来进行产物纯化。

[0066] 在纯化单元23中,可以从产物中去除副产物或未反应的物质。因此,分离的未反应的第二醇、作为副产物的第一醇等可以通过醇回收管线231流到醇储存罐24。在流入醇储存罐24之后,可以在醇分离塔25中进行适当的分离工艺并再循环到集成反应器21。

[0067] 从产物中去除了未反应物质等的流可以通过纯化产物管线232流到产物储存罐(未示出),并且储存在该储存罐中的产物可以通过预定工艺商业化。

[0068] 从纯化单元23中去除的第一醇和第二醇可以流入醇储存罐24中,储存在那里,并且在一段时间之后或者立即流入混合醇分离塔25中,在混合醇分离塔25中可以进行第一醇和第二醇的分离工艺,并且第一醇和第二醇可以通过醇再循环管线251a和251b适当地在反应时间内再循环到集成反应器21中。在该塔中,作为副产物存在的水也可以被分离,以便通过上排出管线251c去除。

[0069] 尽管在图1和图2中未示出,但本领域技术人员也可以将工艺设计中通常包括的装置(例如热交换器、冷凝器、再沸器、泵等)包括在设计中,并根据设计适当地设置这些装置。

[0070] 酯组合物制备方法

[0071] 根据本发明的另一实施例,提供了一种酯组合物制备方法,其包括:步骤S1,在集成反应器中通过包含两个或多个羧基的羧酸类化合物和第一醇的直接酯化来制备酯化合物和水分;步骤S2,在集成反应器中去除包含未反应的第一醇和水分的低沸点混合物,并将第一醇回收到醇储存罐中;步骤S3,将第二醇加入到集成反应器中,并通过酯化合物和第二醇的酯交换来制备酯组合物;以及步骤S4,将酯组合物进行纯化并将混合醇回收到醇储存罐。

[0072] 所述制备方法是应用于上述制备系统中的方法,并且所有的一系列工艺与前面描述的相同,并且反应原料的描述也与前面描述的相同。因此,将省略其描述。

[0073] 然而,在步骤S2中,当去除未反应的第一醇时,在集成反应器中,优选地,将未反应的第一醇去除至反应器中物质总重量的2重量%或更少。可优选一起使用上述的中间出口管线,以在短时间内将未反应的第一醇去除至该水平。

[0074] 直接酯化和酯交换的具体反应条件(温度、压力、时间等)可以是(但不特别限于)本领域中所应用的反应条件。

[0075] 实例

[0076] 在下文中,将通过实例更详细地描述本发明。然而,以下实例仅用于说明目的,并

且本发明的范围不限于此。

[0077] 在以下实例1和实例2以及比较例1中,使用商用工艺模拟程序ASPEN PLUS中的BATCH MODELER来模拟根据本发明的包括去除单元的系统。

[0078] 实例1

[0079] 作为反应原料,将对苯二甲酸和2-乙基己醇引入集成反应器21中,以进行直接酯化。然后,将丁醇引入集成反应器21中,以进行酯交换,然后反应完成。根据图2所示的工艺流程图,进行酯组合物制备工艺。在直接酯化和酯交换的过程中,通过中间出口管线和上出口管线去除2-乙基己醇。结果示于如下表1中。

[0080] 实例2

[0081] 以与实例1相同的方式进行酯组合物制备工艺,不同之处在于,在直接酯化和酯交换的过程中,仅通过上出口管线去除2-乙基己醇,而不应用集成反应器的中间出口管线。结果示于如下表1中。

[0082] 比较例1

[0083] 作为反应原料,将对苯二甲酸和2-乙基己醇引入第一反应器11a中,以进行直接酯化。然后,根据图1所示的工艺流程图进行模拟。将丁醇引入第二反应器11b中,以进行酯交换,然后反应完成。根据图1所示的工艺流程图进行的工艺模拟的结果示于如下表1中。

[0084] [表1]

[0085]

		实例 1	实例 2	比较例 1
原料的引 入量(kg)	对苯二甲酸	5.0	5.0	5.0
	2-乙基己醇	6.5	6.5	8.3
	丁醇	1.2	1.2	2.3
产物产量(kg)		10.9	10.9	10.9
一个循环过程执行时间(hr)		18.7	19.2	19.8
转移过程所需的时间(min)		40	40	110

[0086] 从上面的表1中可以发现,与实行分开工艺的比较例中的工艺时间相比,应用了集成工艺的实例1和实例2中的工艺时间大大缩短。考虑到一个循环所需的时间,从整体产品供需的角度来看,会导致相当大的时间缩短,从而导致生产率的提高。也就是说,已经发现,应用本发明的使用集成反应器的制备系统可以提高生产率。

[0087] 比较原料的引入量时可以发现,实例1和实例2中加入的2-乙基己醇和丁醇的量与比较例中的相比大大减少。可以发现,在实例1和实例2的情形中,引入了混合醇分离塔,利用该塔,混合醇不用丢弃并且可以被重新使用,因此,要新添加的原料醇的量会减少。

[0088] 此外,评估了转移时间,就工艺操作效率而言转移时间应该改善,结果,可以发现,与比较例相比,实例1和实例2中的转移时间缩短了约1/3。由此可以发现,应用本发明所述的酯组合物制备系统可以实现工艺的高效操作。

[0089] 此外,还可以发现,实例1(其中,通过集成反应器中的气液分离塔利用中间出口管

线去除第一醇,即2-乙基己醇)中的工艺时间由于气液分离效率的提高而比实例2中的工艺时间更加缩短。

[0090] 附图标记说明

[0091] 11a:第一反应器

[0092] 11b:第二反应器

[0093] 12a:第一气液分离塔

[0094] 12b:第二气液分离塔

[0095] 13:纯化浴

[0096] 14a:醇罐

[0097] 14b:混合醇罐

[0098] 16a:第一缓冲罐

[0099] 16b:第二缓冲罐

[0100] 17:未反应醇去除塔

[0101] 18:中和器

[0102] 21:集成反应器

[0103] 22:气液分离塔

[0104] 23:纯化单元

[0105] 24:醇储存罐

[0106] 25:混合醇分离塔

[0107] 211:上出口管线

[0108] 212:下出口管线

[0109] 213:中间出口管线

[0110] 221:下回收管线

[0111] 222:上流出管线

[0112] 231:醇回收管线

[0113] 232:纯化产物管线

[0114] 251a:第一醇循环管线

[0115] 251b:第二醇循环管线

