



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102452934 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201010515132. X CN 101481306 A, 2009. 07. 15, 实施例 3 和图 1, 说明书第 6 页第 3 段.
(22) 申请日 2010. 10. 22 US 5457228 A, 1995. 10. 10, 权利要求 1-8.
(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司 CN 101168506 A, 2008. 04. 30, 权利要求 1-4.
地址 255400 山东省淄博市临淄区 124 信箱 齐鲁石化公司科技处 CN 101168505 A, 2008. 04. 30, 权利要求 1-4.
(72) 发明人 朱相春 孙强 刘淑芝 何宗华 US 2007/0027337 A1, 2007. 02. 01, 全文.
李刚 李玉田
(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212 审查员 吴志威
代理人 耿霞

(51) Int. Cl.
C07C 69/14 (2006. 01)
C07C 67/04 (2006. 01)

(56) 对比文件
CN 101143819 A, 2008. 03. 19, 权利要求 1 和 4, 说明书第 2 页第 2 段.

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种乙酸仲丁酯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种乙酸仲丁酯的制备方法, 其特征在于醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料与乙酸先通过固定床预反应器进行反应, 预反应后的混合物从催化蒸馏塔反应段的上部进入塔内, 补加的醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内, 两股物料在催化剂的表面逆流接触反应, 未反应的混合碳四从塔顶流出, 产品乙酸仲丁酯从塔釜中流出, 固定床预反应器和催化蒸馏塔装填同样的固体催化剂。采用本发明提供的方法, 乙酸转化率可达到 100%, 分离精制工序在一个催化蒸馏塔内完成, 塔釜得到合格的酯产品, 反应选择性高, 有效简化了分离工序, 工艺流程简单, 生产成本低。

1. 一种乙酸仲丁酯的制备方法,其特征在于醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料与乙酸先通过固定床预反应器进行反应,预反应后的混合物从催化蒸馏塔反应段的上部进入塔内,补加的醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内,两股物料在催化剂的表面逆流接触反应,未反应的混合碳四从塔顶流出,产品乙酸仲丁酯从塔釜中流出,固定床预反应器和催化蒸馏塔装填同样的固体催化剂,所述固体催化剂为树脂催化剂;

所述固定床预反应器的操作条件是:反应温度 80°C ,反应压力 1.0MPa ,空速 1 h^{-1} ,乙酸与醚后碳四中2-丁烯的摩尔比为 $1:1$;

所述催化蒸馏塔的操作条件为:操作压力为 0.9MPa ,塔顶温度控制在 49°C ,反应段温度为 87°C ,塔釜温度控制在 115°C ,塔的回流比为 $2\sim 4$,催化蒸馏塔中补加的醚后碳四原料中2-丁烯与未反应的乙酸摩尔比为 $1.2:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的乙酸仲丁酯的制备方法,其特征在于所述固体催化剂采用磺酸系列大孔的阳离子交换树脂催化剂。

3. 根据权利要求1所述的乙酸仲丁酯的制备方法,其特征在于所述惰性气体为 N_2 、 CO_2 、甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、丁烷及戊烷中的一种或几种混合物,醚后碳四中的2-丁烯占混合原料的质量百分含量为 $50\%\sim 80\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的乙酸仲丁酯的制备方法,其特征在于固定床预反应器可以是一个,也可以采用多个,所述的催化蒸馏塔由一个塔釜、一个提馏段、一个或多个反应床层、一个精馏段和一个塔顶回流冷凝器组成,在反应床层均匀分布着一定数量的催化蒸馏管,催化蒸馏管内装有与固定床预反应器同样的固体催化剂。

一种乙酸仲丁酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙酸仲丁酯的制备方法,特别涉及一种以乙酸和醚后碳四为原料,采用固定床预反应器与催化蒸馏技术结合的工艺制备及分离乙酸仲丁酯的方法。

背景技术

[0002] 乙酸仲丁酯作为有机溶剂具有环保、低毒、溶解性能好等优点,可替代目前市场上价格较高的乙酸正丁酯使用。

[0003] 目前合成乙酸仲丁酯的工艺多数为醇酯化法,即乙酸和仲丁醇在硫酸作催化剂条件下进行脱水酯化,但该方法分离工艺复杂,分水困难;以硫酸作为催化剂导致废酸的产生,不仅对设备腐蚀严重,而且对环境也造成了污染。近年来,有文献报道通过乙酸和烯烃的酸催化反应来生产乙酸仲丁酯。相比酸/醇法而言,酸/烯法可降低原料成本,减少酸/醇工艺存在的分水困难、能耗高的问题,属于绿色化工工艺。但该方法的不足之处是所使用杂多酸催化剂不稳定、易分解;而以分子筛作为催化剂时,因酸强度低使反应收率极低。

[0004] CN10100425A 公开了一种合成乙酸酯的方法,该法采用摩尔比 0.3~3.0 的丙烯或丁烯和乙酸为原料,以固体酸为主体催化剂,在主体催化剂前加催化剂预保护剂,减少了主反应过程中的原子损失。合成反应在上流式固定床反应器进行,上述反应条件包括反应温度为 50~170℃,反应压力为 0.2~4.0Mpa,乙酸空速为 0.1~4.0⁻¹。该发明乙酸转化率最高达到 80%。

[0005] CN101121656A 提供了一种由乙酸和线性丁烯合成乙酸仲丁酯的方法,采用固定床反应器,使用杂多酸、改性树脂或超强酸等固体催化剂,经气、液、固三相反应生成目的产物,再经分馏和精馏得到乙酸仲丁酯产品。由于使用的杂多酸催化剂具有不稳定、易分解、易流失等缺点,乙酸转化率低,加大了工业上实施的难度。

[0006] CN101735047A 涉及一种连续生产乙酸仲丁酯的工艺,它是以乙酸和 1-丁烯为原料,固-液混合酸为催化剂,采用喷射碰撞流塔式反应器,精馏系统和油水分离器等装置组成的集成系统。其中喷射碰撞流塔式反应系统主要由喷射-碰撞流反应段和塔板/填料塔式反应段,强制循环和测控部分和催化剂更换部分等四大部分构成。该法的不足之处是,(1) 使用的乙酸有腐蚀性,对喷射装置的要求比较苛刻;(2) 接触动能的增加,催化剂的使用寿命大大缩短。

[0007] 上述专利主要是关于乙酸与碳四烯烃反应的催化剂和反应过程,很少涉及乙酸仲丁酯的分离问题。对于乙酸与碳四烯烃的加成反应,反应产物除了乙酸仲丁酯外,还有未反应的乙酸、碳四烯烃、叠合副产物碳八烯烃等;而乙酸沸点 118℃,乙酸仲丁酯 113℃,碳八烯烃沸点 101~120℃,采用常规精馏的方法难以将其分离。因此,如何从反应混和物中分离提纯乙酸仲丁酯产品,是这一技术的关键之一。

[0008] 现有技术中,CN101130495A 提出了一种从丁烯与乙酸反应中分离乙酸仲丁酯的方法,首先采用闪蒸塔 A 分离 C₄ 及轻组分;再通过精馏塔 B 分离乙酸仲丁酯和乙酸;最后通过精制塔 C 对乙酸仲丁酯进行精制。由于乙酸和乙酸仲丁酯的沸点相近,因此普通精馏很难

实现两者的有效分离。

[0009] CN101007761A 公开了一种从混合碳四与乙酸反应后的混合物中分离乙酸仲丁酯的方法,先将产物通过闪蒸塔从塔顶分离 C₄ 及轻组分;再将闪蒸塔塔底产物通过以水为共沸剂的共沸精馏塔进行分离;将共沸精馏塔的塔顶物料进入精制塔精制得到乙酸仲丁酯,纯度可达到 99%;其中共沸精馏塔塔底物料可直接循环使用。该申请提出了一种从丁烯与乙酸反应中分离乙酸仲丁酯的方法,但该法的不足之处是,(1) 采用闪蒸的方法难于完全分离碳四及轻组分;(2) 精馏过程中引入水造成了乙酸二次使用过程中浓度的降低。(3) 精馏工艺流程长。

[0010] CN101486640A 是关于乙酸与碳四烯烃反应制备乙酸仲丁酯的方法,在催化剂的存在和加成反应条件下,将碳四烯烃分多次与乙酸接触、反应。分离工艺包括一个闪蒸塔、2 个共沸精馏塔,精馏过程中需加入水进行共沸精馏。该方法虽然采用共沸精馏工艺实现了乙酸与乙酸仲丁酯及其他有机组分的分离,但工艺较为复杂,能耗较高。

[0011] CN101168506A 公开了一种带产物分离工艺的制备乙酸仲丁酯的方法,以酸和混合碳四在催化蒸馏塔中进行反应,反应后的产物混合物经共沸蒸馏、精馏得到乙酸仲丁酯产品。该方法采用催化蒸馏技术,产物分离省去了闪蒸塔,但仍需要共沸蒸馏,分离工序长。

[0012] 综上所述,现有技术存在以下不足:(1) 酸烯加成过程中一次性反应转化率较低,并且催化剂易失活,(2) 产品分离过程中加入水造成了分离成本的增加,(3) 制备分离工艺复杂,污染严重。

发明内容

[0013] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中乙酸转化率低、乙酸仲丁酯选择性差、分离工序长的难题,提供一种合成工艺流程简单、分离工序简化、能耗低、反应选择性高的合成与分离乙酸仲丁酯的方法。

[0014] 本发明一种乙酸仲丁酯的制备方法,其特征在于醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料与乙酸先通过固定床预反应器进行反应,预反应后的混合物从催化蒸馏塔反应段的上部进入塔内,补加的醚后碳四原料或者包含惰性气体的醚后碳四原料从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内,两股物料在催化剂的表面逆流接触反应,未反应的混合碳四从塔顶流出,产品乙酸仲丁酯从塔釜中流出,固定床预反应器和催化蒸馏塔装填同样的固体催化剂。

[0015] 其中优选的技术方案为:

[0016] 所述的固定床预反应器可以是一个,也可以采用多个。

[0017] 所述的催化蒸馏塔由一个塔釜、一个提馏段、一个或多个反应床层、一个精馏段和一个塔顶回流冷凝器组成;在反应床层均匀分布着一定数量的催化蒸馏管,催化蒸馏管内装有与固定床预反应器同样的固体催化剂。

[0018] 所述的固体催化剂包括树脂催化剂,杂多酸催化剂,分子筛催化剂。优选磺酸系列大孔的阳离子交换树脂催化剂。

[0019] 所述的惰性气体为 N₂、CO₂、甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、丁烷及戊烷中的一种或几种混合物。2-丁烯在混合原料中的质量百分含量为 10%~100%,优选 50%~80%。

[0020] 固定床预反应器的操作条件是:反应温度 70~120℃,优选 80~100℃;反应压力

0.8 ~ 2.0MPa, 优选 1 ~ 1.5Mpa; 空速 0.2 ~ 5h⁻¹, 优选 0.5 ~ 1.5h⁻¹。乙酸与醚后碳四中 2-丁烯的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 3, 较好的是 1 : 1 ~ 1 : 1.5, 优选 1 : 1 ~ 1 : 1.2。

[0021] 经固定床预反应后的产物混合物中主要含有乙酸仲丁酯、乙酸、混合碳四及轻组分, 由于乙酸与乙酸仲丁酯沸点差只有 5°C, 所以乙酸完全转化可大大简化分离过程。

[0022] 上述技术方案中, 可通过调整固定床预反应器及催化蒸馏塔的工艺参数控制酯化反应过程和产物分离。

[0023] 在固定床预反应器中, 乙酸的转化率可控制在 60% ~ 76%, 预反应后的混合物进入催化蒸馏塔后与醚后碳四继续反应, 未反应的乙酸在塔内转化率可达到 100%。由于乙酸仲丁酯和乙酸的沸点很接近, 采用共沸精馏的方法才能将两物质有效分离。在催化蒸馏塔内, 乙酸完全转化, 简化了产品的提纯工序, 降低了能耗, 塔釜可直接得到合格的乙酸仲丁酯产品。

[0024] 所述的催化蒸馏塔操作条件为: 塔顶压力为 0.35 ~ 1.1Mpa, 优选 0.45 ~ 1.0Mpa; 塔顶温度控制在 40 ~ 95°C, 优选 45 ~ 65°C; 反应段温度为 65 ~ 120°C, 优选 75 ~ 90°C; 塔釜温度控制在 80 ~ 150°C, 优选 90 ~ 130°C; 塔的回流比为 0.1 ~ 10, 优选 0.5 ~ 4。

[0025] 催化蒸馏塔中补加的醚后碳四中 2-丁烯与未反应的乙酸摩尔比为 1 : 1 ~ 4 : 1, 优选 1 : 1 ~ 1.8 : 1。

[0026] 本发明的优点:

[0027] 本发明所述的一种乙酸仲丁酯的制备方法, 与已有技术的固定床或催化蒸馏塔反应是不同的。本发明采用固定床预反应器与催化蒸馏技术结合的工艺, 通过调整固定床预反应器及催化蒸馏塔的工艺参数, 可使乙酸转化率达到 100%, 在催化蒸馏塔内完成反应和产物的分离, 省去了用于除去碳四及轻组分的闪蒸塔, 用于分离乙酸的共沸精馏塔以及产品精馏塔, 分离工艺简化, 能耗降低, 整个反应转化率高, 工艺流程简单, 得到的乙酸仲丁酯纯度在 99% 以上。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步说明, 但是本发明不仅限于这些例子。通过这些实施例也可以充分理解本发明的实质以及发明范围, 进一步了解本发明所述的合成和分离工艺的特点。

[0029] 本发明所述的反应中所用乙酸为工业乙酸或 > 98wt% 的高纯度乙酸, 反应中的丁烯为 1-丁烯、2-丁烯、1-丁烯和 2-丁烯的混合物以及含有相对惰性气体的丁烯混合气。

[0030] 实施例 1-7

[0031] 经柱塞泵将 98% 的化学纯乙酸和醚后碳四 (2-丁烯质量含量 58%) 按摩尔比 1 : 1 计量混合后注入装有树脂催化剂的固定床预反应器, 经过预反应的混合物再进入催化蒸馏塔中, 未反应的乙酸与补充的碳四进行充分反应。其中, 补充的醚后碳四中 2-丁烯与未反应的乙酸摩尔比为 1.2 : 1。固定床预反应器催化剂装填量为 40ml, 催化蒸馏塔中催化剂装填量为 100ml。

[0032] 不同温度及空速条件下的试验结果如表 1 所示。

[0033] 表 1 不同温度及空速条件下对反应的影响

[0034]

实施例	固定床预反应器操作条件					催化蒸馏塔操作条件					乙酸总转化率/%	酯总选择性/%	产品纯度/%
	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹	乙酸转化率/%	酯选择性/%	塔顶温度/℃	反应段温度/℃	塔釜温度/℃	压力/MPa	回流比			
1	70	1	1	35.47	99.68	49	87	113	0.9	2	79.63	99.54	99.18
2	80	1	0.5	78.36	98.37	49	85	108	0.9	2	100	98.13	98.54
3	80	1	1	73.25	99.45	49	87	115	0.9	2	100	99.05	99.13
4	80	1	2	42.71	99.56	49	87	115	0.9	2	97.56	98.82	98.75
5	80	1.5	1	74.38	97.62	49	87	115	0.9	2	94.46	96.35	97.87
6	80	0.5	1	28.44	99.83	49	87	115	0.9	2	83.28	98.78	99.85
7	95	1	1	77.69	94.77	49	87	115	0.9	2	99.69	97.69	93.28

[0035] 可以看出,实施例3中的乙酸已完全转化,乙酸仲丁酯的选择性达到99%以上。催化蒸馏塔塔釜分离出的乙酸仲丁酯产品完全合格。

[0036] 实施例8-10

[0037] 固定床预反应器及催化蒸馏塔采用的操作条件同实施例3,改变催化蒸馏塔的回流比,考察对反应的影响,结果见表2。

[0038] 表2 不同回流比对反应的影响(%)

实施例	回流比	乙酸总转化率(%)	酯总选择性(%)
[0039] 8	0.4	97.5	92.9
9	2.5	100	99.2
10	4.0	100	99.3

[0040] 由此可见,随着回流比的增加,酯的选择性可提高到99%以上。

[0041] 实施例11-13

[0042] 固定床预反应器及催化蒸馏塔采用3的操作条件,改变压力对反应的影响,试验结果见表3。

[0043] 表3 不同压力对反应的影响

	实 施例	反 应 压力/ MPa	乙 酸 转化率/%	酯 选 择性/%
[0044]	11	0.5	65.3	99.3
	12	1.0	100	98.2
	13	1.5	96.5	95.4

[0045] 实施例 14-16

[0046] 经柱塞泵将 98% 的化学纯乙酸和醚后碳四 (2-丁烯质量含量 58%) 按摩尔比 1 : 1 计量后注入装有杂多酸催化剂的固定床预反应器, 经过预反应的混合物再进入催化蒸馏塔中与补充的碳四进行充分反应。其中, 补充的醚后碳四中 2-丁烯与未反应的乙酸摩尔比为 1.2 : 1。固定床预反应器催化剂装填量为 40ml, 催化蒸馏塔中催化剂装填量为 100ml。试验结果如表 4 所示。

[0047] 表 4 杂多酸催化剂对反应结果的影响

[0048]

实 施 例	固定床预反应器操 作条件			催化蒸馏塔操作条件					乙 酸 转 化 率 %	酯 的 选 择 性 %
	温 度/ ℃	压 力 /MPa	空 速 /h ⁻¹	塔 顶 温 度 ℃	反 应 段 温 度℃	塔 釜 温 度 ℃	压 力 MPa	回 流 比		
14	70	1	1	50	87	113	0.9	2	43.52	84.38
15	80	1	1	50	85	114	0.9	2	56.47	89.71
16	95	1	1	50	87	125	0.9	2	63.6	84.34

[0049] 从表 4 可以看出, 采用杂多酸作为反应的催化剂, 乙酸转化率低, 并且催化剂在反应过程中很容易失活。

[0050] 对比实施例 17-19

[0051] 经柱塞泵将 98% 的化学纯乙酸从催化蒸馏塔反应段的上部注入塔内, 醚后碳四从催化蒸馏塔的下部提馏段注入塔内, 乙酸与碳四 (2-丁烯质量含量 58%) 的进料摩尔比为 1 : 1.1, 乙酸进料量为 25ml/h, 塔中催化剂装填量为 100ml, 酯化反应结果见表 5。

[0052] 表 5 催化蒸馏塔的反应结果

[0053]

实施例	塔顶温度/℃	反应段温度/℃	塔釜温度/℃	压力/MPa	回流比	乙酸转化率/%	酯选择性/%	产品纯度
17	49	87	115	0.9	2	84.65	99.32	88.79
18	49	87	115	0.9	5	87.63	98.53	86.49
19	49	87	115	2	2	85.48	94.28	75.49

[0054] 从表 5 可以看出, 仅使用催化蒸馏装置, 虽然乙酸转化率较高, 但怎样优化操作都不能使乙酸完全转化, 要得到高纯度的乙酸仲丁酯产品, 后续分离工序复杂。