



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102557932 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201110423236. 2

(22) 申请日 2011. 12. 16

(73) 专利权人 浙江建业化工股份有限公司

地址 311604 浙江省杭州市建德市梅城镇府西路 48 号

(72) 发明人 冯烈 陈云斌 强林萍 邱昌福 王世伟

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

C07C 69/14 (2006. 01)

C07C 67/08 (2006. 01)

B01J 31/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006093281 A1, 2006. 09. 08, 全文.

GB 1262645 A, 1972. 02. 02, 全文.

CN 101041621 A, 2007. 09. 26, 权利要求 4.

俞善信等. 固体酸催化合成乙酸异丁酯. 《湘

南学院学报》. 2006, 第 27 卷 (第 05 期), 第 49-53 页.

隆金桥等. 硫酸氢钠催化合成乙酸异丁酯. 《广州化工》. 2010, 第 38 卷 (第 12 期), 第 152-153 页.

段学涛等. 硫酸氢钠催化酯合成的进展. 《河北化工》. 2006, 第 29 卷 (第 5 期), 第 7-9 页.

陆敏等. 对甲苯磺酸催化合成乙酸异丁酯. 《山西化工》. 2007, 第 27 卷 (第 4 期), 第 3-5 页.

王晓鸿. 对甲苯磺酸和亚磷酸复合催化剂合成乙二醇双硬脂酸酯. 《化学世界》. 2004, (第 2 期), 第 84-85 页.

审查员 张保集

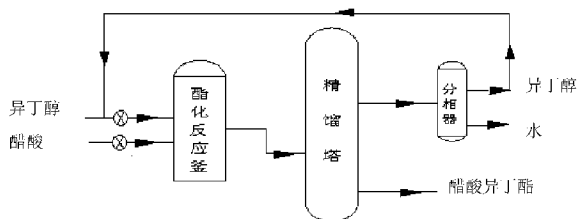
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

醋酸异丁酯的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种醋酸异丁酯的生产方法, 包括以下步骤: 1) 先在酯化反应釜加入原料底料和复合催化剂, 原料底料是醋酸和异丁醇的混合物; 复合催化剂为酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照 1 : 2 ~ 1 的摩尔比混合而得的混合物; 随后将摩尔比 1 : 1 的异丁醇和醋酸作为原料连续加入酯化反应釜内; 酯化反应的温度为 98 ~ 118°C、压力为 0. 01 ~ 0. 1MPa; 2) 含有醋酸异丁酯的粗酯液从酯化反应釜中排出后进入精馏塔分离, 精馏塔塔底采出作为成品的醋酸异丁酯, 精馏塔塔顶蒸出异丁醇和水的混合物; 异丁醇和水的混合物经分相, 分离出的异丁醇返回至酯化反应釜内被循环利用. 采用该方法生产醋酸异丁酯, 具有产品收率高的特点.



1. 醋酸异丁酯的生产方法,其特征是包括以下步骤:

1)、先在酯化反应釜加入原料底料和复合催化剂,所述原料底料是醋酸和异丁醇的混合物;所述复合催化剂为原料底料总重的 0.5 ~ 1.5%,复合催化剂为酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照 1:2 ~ 1 的摩尔比混合而得的混合物;所述原料底料中醋酸和异丁醇的质量比为 1 ~ 2:1;所述酸式硫酸盐为  $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$  或  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ ;

随后将摩尔比 1:1 的异丁醇和醋酸作为原料连续加入酯化反应釜内;

酯化反应的温度为 98 ~ 118°C、压力为 0.01~0.1MPa;

2)、含有醋酸异丁酯的粗酯液从酯化反应釜中排出后进入精馏塔分离,精馏塔塔底采出作为成品的醋酸异丁酯,精馏塔塔顶蒸出异丁醇和水的混合物;

异丁醇和水的混合物经分相,分离出的异丁醇返回至酯化反应釜内被循环利用。

2. 根据权利要求 1 所述的醋酸异丁酯的生产方法,其特征是:进料体积空速为 0.1 ~ 0.7h<sup>-1</sup>,所述进料体积空速

$$v = \frac{\text{原料的进料体积}}{\text{催化剂的体积} \times \text{时间}}, \text{ h}^{-1}。$$

## 醋酸异丁酯的生产方法

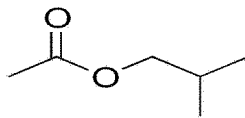
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化学品的生产方法,特别是一种连续化醋酸异丁酯的生产方法。

### 背景技术

[0002] 醋酸异丁酯是重要的有机化工中间体,广泛应用于溶剂、增塑剂、表面活性剂及聚合物单体等领域,近年来随着我国 PTA 行业、油漆行业、涂料行业以及医药农药行业的迅猛发展及其下游产业的不断开发,醋酸异丁酯应用前景广阔。其结构式:

[0003]



[0004] 醋酸异丁酯的传统生产方法是醋酸和异丁醇在硫酸催化剂(即  $H_2SO_4$ , 工业化应用主要是 30%、98% 含量的)的存在下间歇式酯化反应进行,能耗大、产能小、收率低( $\leq 85\%$ )、副反应多、设备腐蚀严重,废水量大、劳动强度大,过程较难控制。

[0005] 近些年来也有一些利用非无机酸催化酯化的研究报道:陈平,合成乙酸异丁酯的催化剂研究进展《应用化工》2004,33(2),4-6 介绍了以稀土金属氧化物相转移催化剂、氨基磺酸、杂多酸、硫酸铁铵等催化剂催化合成乙酸异丁酯的研究,特别陈述了硅胶负载四氯化锡为催化剂,其催化活性高、选择性好,但最终转化率只有 93.8% (即,收率为 91.9%);李晓莉、王晓菊,三氧化二胺催化剂制备乙酸异丁酯《稀土》2011,22(3),73-74 其酸收率达 80%;专利“反应-精馏耦合连续制备乙酸系列酯的方法”CN183718.3 公开的是采用改性强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂为催化剂通过反应-精馏耦合,收率达 95%。在产品分离研究方面,专利“一种共沸精馏分离乙酸异丁酯、乙酸、水的方法”CN101412671 公开了利用添加剂共沸剂进行两塔精馏。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种产品收率高的醋酸异丁酯的生产方法。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种醋酸异丁酯的生产方法,包括以下步骤:

[0008] 1)、先在酯化反应釜加入原料底料和复合催化剂,原料底料是醋酸和异丁醇的混合物;复合催化剂为原料底料总重的 0.5 ~ 1.5% (最佳为 1 ~ 1.5%),复合催化剂为酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照 1 : 2 ~ 1 的摩尔比混合而得的混合物;

[0009] 随后将摩尔比 1 : 1 的异丁醇和醋酸作为原料连续加入酯化反应釜内;

[0010] 酯化反应的温度为 98 ~ 118°C、压力为 0.01 ~ 0.1MPa;

[0011] 2)、含有醋酸异丁酯的粗酯液从在酯化反应釜中排出后进入精馏塔分离,精馏塔塔底采出作为成品的醋酸异丁酯,精馏塔塔顶蒸出异丁醇和水的混合物;

[0012] 异丁醇和水的混合物经分相,分离出的异丁醇返回至酯化反应釜内被循环利用。

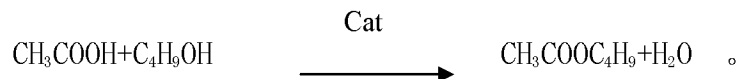
[0013] 作为本发明的醋酸异丁酯的生产方法的改进：原料底料中醋酸和异丁醇的质量比为 1 ~ 2 : 1。

[0014] 作为本发明的醋酸异丁酯的生产方法的进一步改进：酸式硫酸盐为  $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{BaHSO}_4$ 、 $\text{CaHSO}_4$  或  $\text{MgHSO}_4$ 。

[0015] 作为本发明的醋酸异丁酯的生产方法的进一步改进：进料体积空速为  $0.1 \sim 0.7 \text{ h}^{-1}$ ，进料体积空速  $v = \frac{\text{原料的进料体积}}{\text{催化剂的体积} \times \text{时间}}$ ， $\text{h}^{-1}$ ；说明：式中的催化剂即代表复合催化剂。

[0016] 本发明的醋酸异丁酯的生产方法，反应方程式如下：

[0017]



[0018] 本发明的醋酸异丁酯的生产方法，由于采用了特制的复合催化剂，且反应与分离采用一釜一塔的连续化操作方式，分离所得的异丁醇能被重复回收利用，全流程可采用 DCS 控制（即常规的分散控制系统）。所得的粗酯溶液（即从在酯化反应釜排出的粗酯液）中含有  $\geq 90\%$  的醋酸异丁酯。本发明在酯化反应釜中预先将原料按酸过量进行配制反应底料，然后按醇、酸摩尔比 1 : 1 连续进料，目标产物连续采出。单程转化率 90% 以上，产品最终收率 99%（相对于“异丁醇”而言）以上，产品纯度达 99.5% 以上。

[0019] 综上所述，本发明的醋酸异丁酯的生产方法采用一釜一塔式反应，流程简短，全程反应通过 DCS 自动控制。该法有反应条件温和、操作简便、选择性高、副反应少、收率高、反应时间短、后处理容易等优点。

### 附图说明

[0020] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0021] 图 1 是本发明的工艺流程简图。

### 具体实施方式

[0022] 实施例 1、一种醋酸异丁酯的生产方法，所使用的醋酸异丁酯的生产装置，主要包括酯化反应釜、精馏塔和分相器。

[0023] 酯化反应釜为一个不锈钢反应管，其内径与总高度之比：1 : 1.3 ~ 2（例如内径  $\Phi = 200\text{mm}$ ，高度为 300mm）。蒸汽源通过带有阀门（即蒸汽阀）的管道与酯化反应釜相连通。

[0024] 存储醋酸的醋酸原料罐、存储异丁醇的异丁醇原料罐分别通过各自的流量计调节阀后与酯化反应釜相连通。

[0025] 上述 2 个流量计调节阀和蒸汽阀均可与 DCS 控制系统信号相连，从而实现自动化控制。

[0026] 从酯化反应釜的顶部位置加入复合催化剂 4.5g。醋酸跟异丁醇分别经流量计按质量比 1 : 1 混合后作为原料底料进入酯化反应釜内，原料底料的体积量为 500ml；即，复合催化剂约占原料底料总重的 1%。通过 DCS 控制，在操作台上进行如下操作：控制蒸汽

阀开度以控制酯化反应釜升温及反应压力,当酯化反应釜内的温度升至 60 ~ 80℃时便可逐渐打开醋酸、异丁醇流量计调节阀,调节进料开度(控制进料流量,)控制醋酸的流量为 200ml/h,相应控制异丁醇的流量约 320ml/h,从而确保醋酸与异丁醇按摩尔比 1 : 1 连续进入;在蒸汽的加热作用下,当酯化反应釜内的温度升至 100 ~ 105℃时,此时酯化反应釜内的压力为 0.03 ~ 0.05MPa,调节醋酸的流量为 400ml/h,相应的调节异丁醇的流量,从而仍然确保醋酸与异丁醇按摩尔比 1 : 1 连续进入。该复合催化剂的制备方法为:酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照 1 : 2 的摩尔比简单加以混合即可。酸式硫酸盐选用  $\text{NaHSO}_4$ 。

[0027] 酯化反应釜内制备而得的粗酯液进入精制塔内进行分馏。控制精制塔的顶温为 95 ~ 100℃,精制塔的塔底温度控制 120℃ ~ 130℃;精制塔内的压力为 0.1 ~ 0.3Mpa。

[0028] 粗酯液中的水、异丁醇以及轻沸点的杂质从精制塔的塔顶排出,醋酸异丁酯从精制塔的塔底流出后经冷却器冷却至常温。

[0029] 上述从精制塔的塔顶排出的产物经分相器的分相作用后,轻沸点的杂质从分相器的顶部排出,异丁醇位于分相器的上部,水位于分相器的下部,即,异丁醇和水自然分层;该异丁醇(纯度为 80 ~ 95%)可直接通过所对应的流量计调节阀后进入酯化反应釜内。也可以经过再次常规的精馏处理后,通过所对应的流量计调节阀后进入酯化反应釜内(本实施例选用此方式)。

[0030] 上述再次精馏处理的条件如下:釜温 90 ~ 105℃,顶温 95 ~ 100℃,釜内压力 0.1 ~ 0.3Mpa;精制后的异丁醇含量  $\geq 99.5\%$ 。

[0031] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 98.8%,含有 0.1%水份和 0.01%的酸度;上述%为质量百分比。收率为 98.5%。

[0032] 实施例 2、一种醋酸异丁酯的生产方法,所使用的醋酸异丁酯的生产装置同实施例 1 的生产装置;

[0033] 预先在酯化反应釜中按酸醇质量比 2 : 1 加入 500ml 的异丁醇与醋酸混合而得的原料底料,加入酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照摩尔比 1 : 1.5 混合而得的复合催化剂 5.9g,即,复合催化剂占原料底料总重的 1.25%。酸式硫酸盐选用  $\text{BaHSO}_4$ 。

[0034] 通过 DCS 控制,在操作台上进行如下操作:控制蒸汽阀开度以控制酯化反应釜升温及反应压力,当酯化反应釜内的温度升至 60 ~ 80℃时便可逐渐打开醋酸、异丁醇流量计调节阀,调节进料开度(控制进料流量,)控制醋酸的流量为 200ml/h,相应控制异丁醇的流量约 320ml/h,从而确保醋酸与异丁醇按摩尔比 1 : 1 连续进入;当酯化反应釜内的温度升至 100 ~ 105℃时,此时酯化反应釜内的压力为 0.03 ~ 0.05MPa,调节醋酸的流量为 400ml/h,相应的调节异丁醇的流量,从而仍然确保醋酸与异丁醇按摩尔比 1 : 1 连续进入。

[0035] 酯化反应釜内制备而得的粗酯进入精制塔内进行分馏。控制精制塔的顶温为 95 ~ 100℃,精制塔的塔底温度控制 120℃ ~ 130℃;精制塔内的压力为 0.1 ~ 0.3Mpa。

[0036] 粗酯液中的水、异丁醇以及轻沸点的杂质从精制塔的塔顶排出,醋酸异丁酯从精制塔的塔底流出后经冷却器冷却至常温。

[0037] 上述从精制塔的塔顶排出的产物经分相器的分相作用后,轻沸点的杂质从分相器的顶部排出,异丁醇位于分相器的上部,水位于分相器的下部,即,异丁醇和水自然分层;该异丁醇通过再次精馏处理(处理方式同实施例 1)后,通过所对应的流量计调节阀后进入酯化反应釜内。

- [0038] 收率为 99.0%。
- [0039] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 :99.3%，水份% :0.2%，酸度% :0.01% ;上述% 为质量百分比。
- [0040] 实施例 3、一种醋酸异丁酯的生产方法,所使用的醋酸异丁酯的生产装置同实施例 1 的生产装置 ;
- [0041] 预先在酯化反应釜中按酸醇质量比 2 : 1 加入 500ml 的异丁醇与醋酸混合而得的原料底料,加入酸式硫酸盐和对甲苯磺酸 (摩尔比 1 : 1) 混合而得的复合催化剂 4.75g, 即,复合催化剂占原料底料总重的 1.0%。酸式硫酸盐选用  $\text{CaHSO}_4$ 。
- [0042] 其余同实施例 1。
- [0043] 收率为 98.9%。
- [0044] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 99.0%,水份% :0.1%,酸度% :0.01% ;上述% 为质量百分比。
- [0045] 实施例 4、一种醋酸异丁酯的生产方法,所使用的醋酸异丁酯的生产装置同实施例 1 的生产装置 ;
- [0046] 预先在酯化反应釜中按酸醇质量比 2 : 1 加入 500ml 的异丁醇与醋酸混合而得的原料底料,加入酸式硫酸盐和对甲苯磺酸按照摩尔比 1 : 2 混合而得的复合催化剂 7g,即,复合催化剂占原料底料总重的 1.5%。该酸式硫酸盐选用改为  $\text{MgHSO}_4$ 。
- [0047] 其余工作流程同实施例 1。
- [0048] 收率为 98.7%。
- [0049] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 99.5%,水份% :0.1%,酸度% :0.01% ;上述% 为质量百分比。
- [0050] 对比例 1、将实施例 1 中的复合催化剂 4.5g 改成对甲苯磺酸 4.5g,其余完全同实施例 1。
- [0051] 收率为 85.5%。
- [0052] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 91.6%,水份% :0.3%,酸度% :0.08%。
- [0053] 对比例 2、将实施例 1 中的复合催化剂 4.5g 改成  $\text{NaHSO}_4$  4.5g,其余完全同实施例 1。
- [0054] 收率为 88.1%。
- [0055] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 93.2%,水份% :0.2%,酸度% :0.07%。
- [0056] 对比例 3、将实施例 1 中的复合催化剂由 4.5g 改成 3.5g,其余完全同实施例 1。
- [0057] 收率为 90.9%。
- [0058] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 96.8%,水份% :0.1%,酸度% :0.02%。
- [0059] 对比例 4、将实施例 1 中的复合催化剂由  $\text{NaHSO}_4$  : 对甲苯磺酸 = 1 : 2 的摩尔比改成  $\text{NaHSO}_4$  : 对甲苯磺酸 = 1 : 2.5 的摩尔比 ;其余完全同实施例 1。
- [0060] 收率为 91.2%。
- [0061] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 98.1%,水份% :0.1%,酸度% :0.05%。
- [0062] 对比例 5、将实施例 1 中的复合催化剂由  $\text{NaHSO}_4$  : 对甲苯磺酸 = 1 : 2 的摩尔比改成  $\text{NaHSO}_4$  : 对甲苯磺酸 = 1 : 0.8 的摩尔比 ;其余完全同实施例 1。
- [0063] 收率为 92.5%。

[0064] 最终所得的醋酸异丁酯的纯度为 98.1%，水份% :0.1%，酸度% :0.05%。

[0065] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的一个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

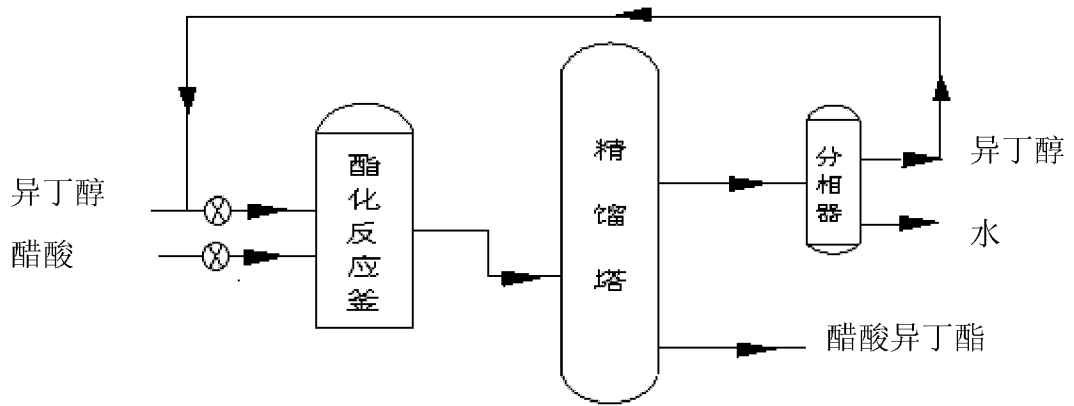


图 1