

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 69/14 (2006.01)

B01D 3/18 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410099069.0

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100389103C

[22] 申请日 2004.12.27

[21] 申请号 200410099069.0

[73] 专利权人 上海焦化有限公司

地址 200241 上海市龙吴路 4280 号

共同专利权人 河北工业大学

[72] 发明人 金柳伟 李柏春 陈墨庆 李峻岭  
崔 伟

[56] 参考文献

US4435595A 1984.3.6

CN2475448Y 2002.2.6

EP0060719A1 1982.9.22

EP0060717A1 1982.9.22

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 罗大忱

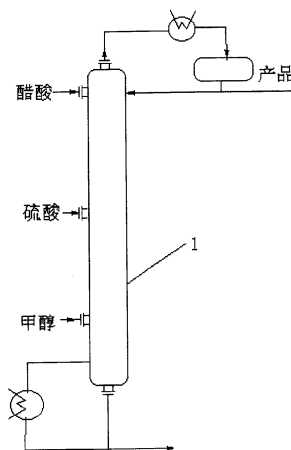
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

乙酸甲酯的制备方法和具有立体传质塔板的  
反应精馏塔

[57] 摘要

本发明公开了一种乙酸甲酯的制备方法和具有  
立体传质塔板的反应精馏塔。其特征在于，出口堰  
高度：间距 = 0.2 ~ 0.5 : 1，塔板出口堰的高度 =  
40mm ~ 200mm。采用本发明的具有立体传质塔板  
的反应精馏塔，塔板上的持液量明显提高，却没有  
明显的雾沫夹带，单塔的生效率明显提高，塔顶  
醋酸甲酯含量产品纯度可达到 99.3% 以上。



1. 一种具有立体传质塔板的反应精馏塔，包括立式的塔体（1）、水平塔板（9）和设置在水平塔板（9）上的降液管（7），降液管（7）靠设置在水平塔板（9）上，近降液管（7）处设有出口堰（12），其特征在于，出口堰高度：间距=0.2~0.5：1，塔板出口堰的高度=40mm~200mm。

2. 根据权利要求1所述的具有立体传质塔板的反应精馏塔，其特征在于，出口堰高度：间距=0.3~0.45：1。

3. 根据权利要求1所述的具有立体传质塔板的反应精馏塔，其特征在于，出口堰（12）的顶端为齿状。

4. 根据权利要求1或3所述的具有立体传质塔板的反应精馏塔，其特征在于，出口堰（12）为中间高两端低的拱形。

5. 采用权利要求1~4任一项所述的具有立体传质塔板的反应精馏塔，制备乙酸甲酯的方法，其特征在于，包括如下步骤：

将乙酸从塔体上部的乙酸进料口、催化剂从塔体中部的催化剂入口、甲醇从塔体下部的甲醇进料口送入反应精馏塔，塔顶得到高纯度乙酸甲酯，塔釜排出水；

原料甲醇和乙酸的摩尔比为0.8：1~1.4：1；

所说的催化剂为硫酸；

回流比为1~2.1。

6. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，原料甲醇和乙酸的摩尔比为1.0~1.3。

7. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，硫酸用量为甲醇和乙酸总进料量的0.3~1.2%。

8. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，塔底温度为88~90

℃，塔底压力为表压 0.05MPa，塔顶温度为 56.5~57.5℃，塔顶压力为常压。

9. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，催化剂进料口和甲醇进料口之间为反应段，反应段的塔板是 10~60 块，塔顶和乙酸进料口之间为精馏段，精馏段塔板是 5~18 块，乙酸进料口和催化剂进料口之间为萃取段，萃取段塔板是 14~30 块。

## 乙酸甲酯的制备方法和具有立体传质塔板的反应精馏塔

### 技术领域

本发明涉及一种反应精馏制备乙酸甲酯的方法和设备，具体涉及采用一种具有立体传质塔板的反应精馏塔制备乙酸甲酯的方法。

### 技术背景

乙酸甲酯是羰基化生产醋酐的原料之一。也是一种良好的溶剂，用于硝酸纤维、醋酸纤维等多种纤维、树脂、油脂以及合成革生产中，还适用于香精生产等。

酸和醇在酸性催化剂作用下，生成水和相应的酯，是一种可逆反应，乙酸酯类中，以乙酸和甲醇为原料，以酸为催化剂，生成乙酸甲酯的平衡常数为最高，为 5.2，只有当甲醇与乙酸之间长时间充分接触才能达到化学平衡。所说的酸可以是任何形式的酸，可以是无机类的盐酸、硫酸、磷酸，也可以是有机类的对甲基苯磺酸，甚至是酸性的树脂。

受反应平衡的限制且形成了醋酸甲酯——水和醋酸甲酯——甲醇两种恒沸物，这两种共沸物与乙酸甲酯的沸点极其接近，要想由甲醇与醋酸反应生产高纯度的醋酸甲酯是极其困难的。

乙酸甲酯传统的生产方法是，将乙酸、甲醇、催化剂加入到间歇釜内，反应一定时间后，将该物料送入到下游的多个精馏塔中，为使其中一种反应物达到高的转化率而将另一种反应物过量很多。精制的乙酸甲酯从未反应物中分离出来，而乙酸甲酯——甲醇的共沸物则返回反应器内。有些生产企业采用了一系列真空的和常压的精馏塔，用以破坏醋酸甲酯——水的共沸组成。还有一些生产商采用了多个常压精馏塔和一个萃取塔，以乙二醇乙烯单甲基醚为萃取剂，将醋酸甲酯

从甲醇中分离出来。

在 EP0060717 和 EP0060719 中，反应釜连接在一座精馏塔底。将乙酸、甲醇、催化剂—对甲基苯磺酸、夹带剂—乙酸正丁酯共同加入到反应釜中，生成的乙酸甲酯在精馏塔顶采出，塔中段采出夹带剂和水，最终得到的乙酸甲酯含量仅为 95%。

在 US4435595 中，提出了以反应精馏法生产乙酸甲酯的方法，该工艺采用泡罩塔板作为气液接触界面，得到高纯度的乙酸甲酯，但是，受雾沫夹带上限的限制，该类型的塔板持液量不能做到很大，因此需要大量的塔板来保证反应物在塔内的长接触时间。

中国专利 CN2475448Y 公开了一种立体传质塔板，该立体传质塔板的主要特点之一就是塔板上安装有分离板，因分离板的作用，塔板上气液分离很彻底。但是，由于该塔板持液量大，塔板上液层高度落差较大，导致的塔板上液层压降不均，同时，用于制备乙酸甲酯时，还容易产生雾沫夹带现象，必须进行改进。

## 发明内容

本发明需要解决的技术问题是公开一种乙酸甲酯的制备方法和具有立体传质塔板的反应精馏塔，以克服现有技术存在的缺陷。

本发明的具有立体传质塔板的反应精馏塔，包括立式的塔体、水平塔板和设置在水平塔板上的降液管；

所说的水平塔板上开有升气孔，在升气孔对应处装有喷射罩，喷射罩上开有喷射孔，喷射罩与水平塔板之间有底隙，在喷射罩的顶部分别通过支承架装有三层立体排布的分离板，三层立体排布的分离板由平板组成，每一块分离板与喷射罩的水平夹角为 $-45^{\circ}$ ~ $45^{\circ}$ ，下面一层分离板和中间一层分离为开放型，上面一层分离板为封闭型，降液管靠设置在水平塔板上，近降液管处设有出口堰。为了满足乙酸甲酯

的制备，发明人对塔板之间的间距和塔板出口堰的结构做了大量试验，其特征在于，水平塔板之间的间距与出口堰高度之间的比例关系为：

出口堰高度：间距=0.2~0.5：1，优选 0.3~0.45：1；

塔板出口堰的高度=40mm~200mm；

出口堰的顶端为齿状，同时为了进一步消除塔板上的液相死角，出口堰为中间高两端低的拱形。

采用上述具有立体传质塔板的反应精馏塔制备乙酸甲酯的方法包括如下步骤：

将乙酸从塔体上部的乙酸进料口、催化剂从塔体中部的催化剂入口、甲醇从塔体下部的甲醇进料口送入反应精馏塔，塔顶和乙酸进料口之间为精馏段，乙酸和乙酸甲酯在这里进行分离，乙酸进料口和催化剂进料口之间为萃取段，在该区域，乙酸破坏乙酸甲酯—甲醇、乙酸甲酯—水的共沸组成，催化剂进料口和甲醇进料口之间为反应段，在这里，乙酸与甲醇在催化剂作用下生成乙酸甲酯和水，甲醇进料口以下是提馏段，甲醇从水中提馏出来。塔顶得到高纯度乙酸甲酯，塔釜排出水。

原料甲醇和乙酸的摩尔比为 0.8：1~1.4：1，优选按 1.0~1.3；

所说的催化剂优选为硫酸，硫酸用量为甲醇和乙酸总进料量的 0.3~1.2%，优选 0.5~1.0%；

回流比为 1~2，塔底温度为 88~90℃，塔顶温度为 56.5~57.5℃；

塔底压力为表压 0.05MPa，塔顶压力为常压；

反应段的塔板可以是 10~60 块，优选 15~29 块；

精馏段塔板可以是 5~18 块，优选 8~14 块；

萃取段塔板可以是 14~30 块，优选 14~24 块；

采用本发明的具有立体传质塔板的反应精馏塔，塔板上的持液量明显提高，却没有明显的雾沫夹带，单塔的生成效率明显提高，塔顶

醋酸甲酯含量产品纯度可达 99.3%以上。

#### 附图说明

图 1 为立体传质塔板结构示意图。

图 2 为塔板的平面示意图。

图 3 为反应精馏塔示意图。

#### 具体实施方式

参见图 1，图 2 和图 3，本发明的具有立体传质塔板的反应精馏塔，包括立式的塔体 1、水平塔板 9 和设置在水平塔板 9 上的降液管 7；

所说的水平塔板 9 上开有三排升气孔 10，在升气孔 10 对应处装有喷射罩 2，喷射罩 2 上开有喷射孔 3，喷射罩 2 与水平塔板 9 之间有底隙 8，在喷射罩 2 的顶部分别通过支承架 11 装有三层立体排布的分隔板 4、5 和 6，三层立体排布的分隔板由平板组成，每一块分隔板与喷射罩 2 的水平夹角为 $-45\sim 45^\circ$ ，下面一层分隔板和中间一层分离为开放型，上面一层分隔板为封闭型，降液管 7 靠设置在水平塔板 9 上，近降液管 7 处设有出口堰 12，其特征在于，出口堰高度：间距=0.2~0.5：1，优选 0.3~0.45：1；塔板出口堰 12 的高度=40mm~200mm，出口堰 12 的顶端为齿状，出口堰 12 为中间高两端低的拱形。

#### 实施例 1~4

采用如图 1，图 2 和图 3 所示的反应精馏塔，甲醇和乙酸分别从下部和上部加入到反应精馏塔内，硫酸从中部加入反应精馏塔内。

出口堰为齿状结构，出口堰高度为 200mm；

塔板间距为 450mm；

反应段塔板数量为 21 块；

精馏段塔板 14 块；

萃取段塔板 18 块；

原料摩尔比：甲醇：乙酸=1.2；

硫酸加入量为甲醇和乙酸总进料重量的 0.6%。

采用不同的回流比，结果见下表

回流比	塔顶产物中醋酸甲酯含量%
1.0	99.3
1.2	99.5
1.4	99.6
1.8	99.1

#### 实施例 5

采用与实施例 1~4 相同的方法与装置，反应段塔板数量为 29 块，原料进料摩尔比：甲醇/乙酸=1.0，回流比控制在 1.1，塔顶得到的乙酸甲酯含量为 99.5%。



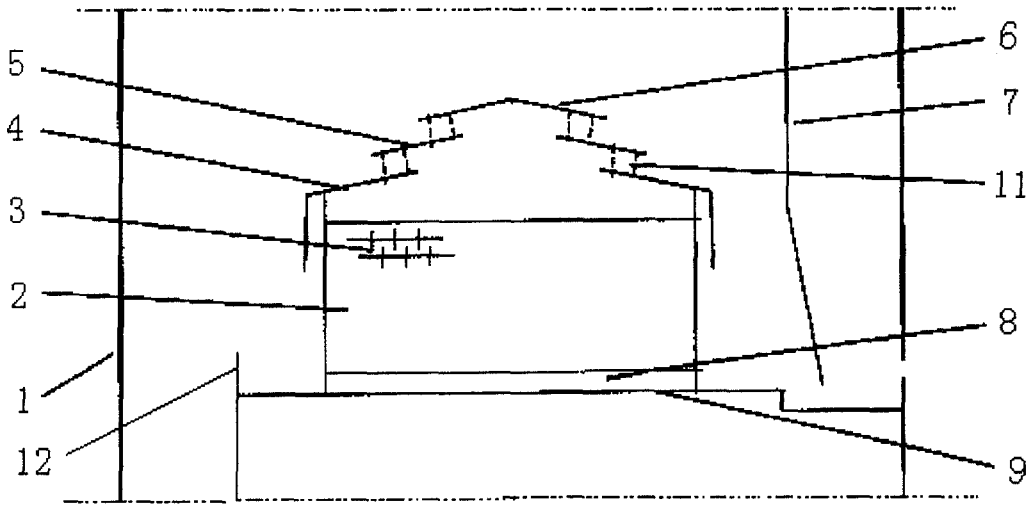


图 1

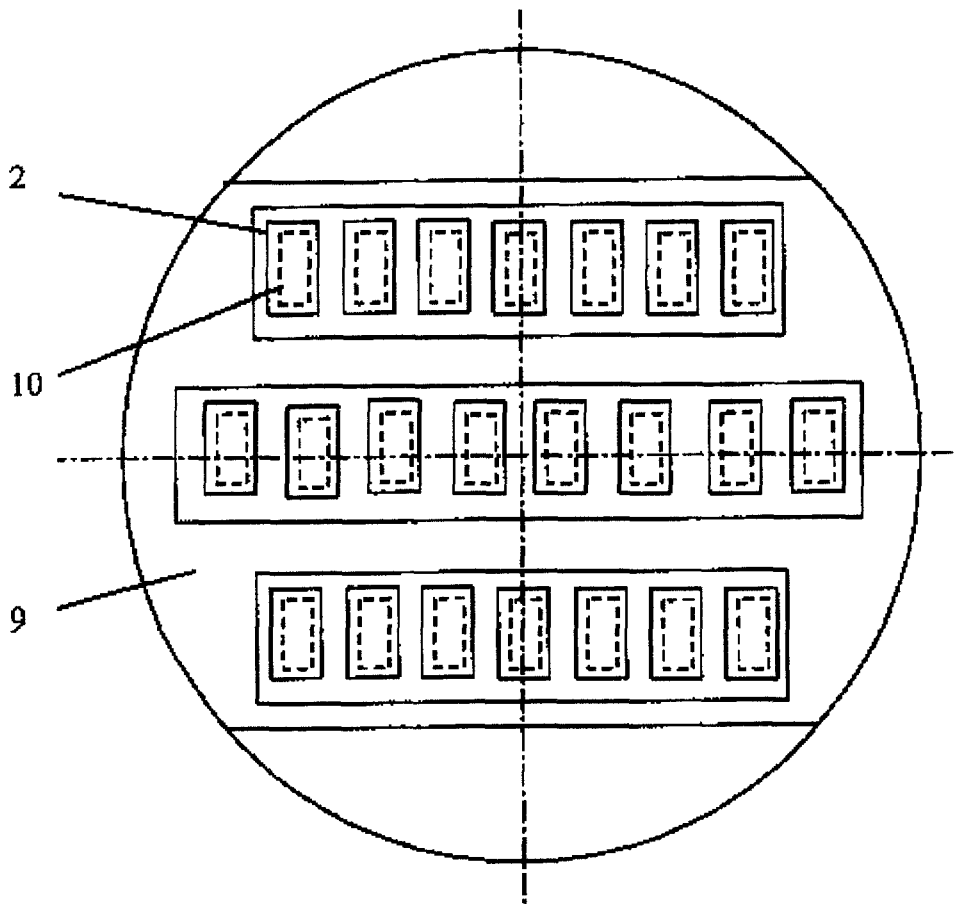


图 2

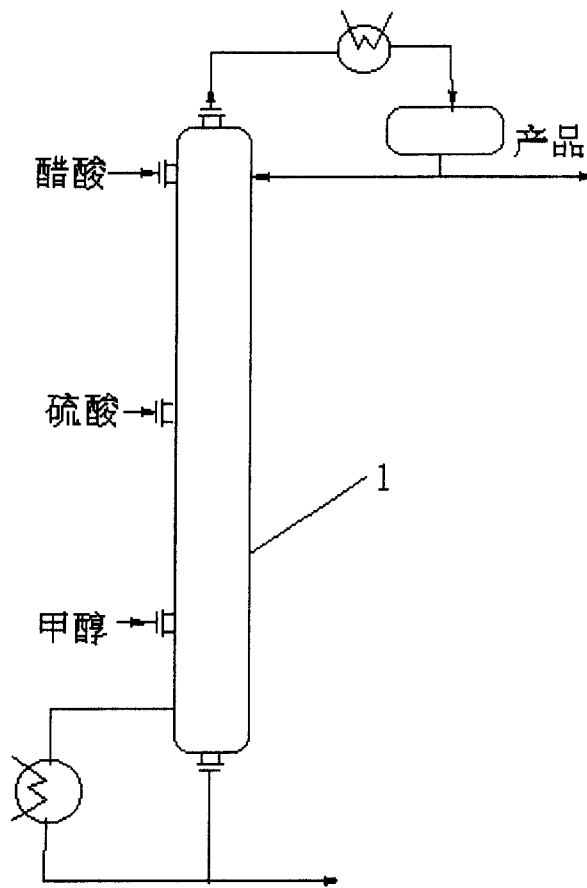


图 3