



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 31/08 (2022.02); C07C 67/03 (2022.02); C07C 69/12 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021112602, 30.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.04.2021Дата регистрации:  
28.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.04.2021

(45) Опубликовано: 28.04.2022 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

125466, Москва, Новокуркинское ш., 35, 123,  
Белоусовой Ирине Николаевне

(72) Автор(ы):

Аристов Андрей Вячеславович (RU),  
Голубовский Виталий Анатольевич (RU),  
Ершов Михаил Александрович (RU),  
Савеленко Всеволод Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Аристов Андрей Вячеславович (RU),  
Голубовский Виталий Анатольевич (RU),  
Ершов Михаил Александрович (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2174974 C1, 20.10.2001. Жумаева  
З.Э., Мукимова Г.Ж., Умирова Г.А. Способы  
переработки отходов биохимического  
производства (эфир-альдегидная фракция и  
сивушные масла). Universum: Технические  
науки : электрон. научн. журн. 2020. RU  
2686071 C1, 24.04.2019. US 6768021 B2,  
27.07.2004.

(54) Способ получения этилацетата

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты, где используются отходы спиртового производства, содержащие спирты C3-C5 в концентрации не менее 3 300 мг/дм<sup>3</sup> (0,4% масс.), позволяющие снизить минимальное необходимое количество флегмы, подаваемой в реактор для отбора всей образующейся воды в виде азеотропа. Целью настоящего изобретения является

разработка эффективного способа получения этилацетата из обводненных отходов спиртового производства. Заявленный способ позволяет осуществлять процесс при меньшей рециркуляции эфиров в качестве флегмы и азеотропного агента, что снижает нагрузку на ректификационную часть аппарата, а также системы подвода тепла и охлаждения отходящих из колонны продуктов. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 20 пр.

RU 2 771 241 C1

RU 2 771 241 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07C 31/08* (2006.01)  
*C07C 67/03* (2006.01)  
*C07C 69/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C07C 31/08 (2022.02); C07C 67/03 (2022.02); C07C 69/12 (2022.02)*(21)(22) Application: **2021112602, 30.04.2021**(24) Effective date for property rights:  
**30.04.2021**Registration date:  
**28.04.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **30.04.2021**(45) Date of publication: **28.04.2022** Bull. № 13

Mail address:

**125466, Moskva, Novokurkinskoe sh., 35, 123,  
Belousovoj Irine Nikolaevne**

(72) Inventor(s):

**Aristov Andrej Vyacheslavovich (RU),  
Golubovskij Vitalij Anatolevich (RU),  
Ershov Mikhail Aleksandrovich (RU),  
Savelenko Vsevolod Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aristov Andrej Vyacheslavovich (RU),  
Golubovskij Vitalij Anatolevich (RU),  
Ershov Mikhail Aleksandrovich (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING ETHYL ACETATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing ethyl acetate by esterification of acetic acid, wherein alcohol production waste is used, containing C3-C5 alcohols at a concentration of at least 3,300 mg/dm<sup>3</sup> (0.4 wt.%), allowing for a reduction in the lowest required amount of phlegm supplied to the reactor to collect all the water formed in the form of azeotrope. The purpose of the invention consists in developing an

effective method for producing ethyl acetate from watered alcohol production waste.

EFFECT: claimed method allows for execution of the process with lower recirculation of esters as phlegm and an azeotropic agent, reducing the load on the rectification part of the apparatus, as well as the systems for heat supply and cooling of products discharged from the column.

3 cl, 2 tbl, 20 ex

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к способу получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты.

Способ производства сложных эфиров этерификацией низкомолекулярных карбоновых кислот в присутствии кислотного катализатора хорошо известны в химической отрасли и представлены во множестве патентов, предлагающих различные изменения в технологическом оформлении процесса. (Патенты US 5231222, 1993 г., GB 1173089, 1969 г., GB 1262645, 1972 г.).

Типичный способ заключается в проведении реакции между уксусной кислотой и этанолом в присутствии катализатора кислотной природы в реакционной зоне аппарата, полученный этилацетат связывает образующуюся в процессе воду в азеотропном соотношении и отводится через ректификационную зону в конденсатор, а затем в сепаратор. В сепараторе азеотропная смесь этилацетата и воды разделяется на водную и органическую фазу, последняя из которых отправляется на дальнейшее разделение.

В любой реакции этерификации на один моль эфира образуется один моль воды, и, учитывая замкнутость реакционной зоны, весь объем воды должен отводиться вместе с эфиром в виде азеотропной смеси. Однако в зависимости от типа эфира значительно меняется соотношение образующегося по стехиометрии количества воды и воды, отходящей в виде азеотропа. В таблице 1 указаны данные соотношения для сложных эфиров уксусной кислоты и спиртов C1-C5.

Таблица 1 – Характеристики азеотропов ацетат-вода

Наименование эфира	Стехиометрическое количество воды, образующейся при синтезе ацетата, %	Количество воды в азеотропе ацетат-вода, %	Количество воды, образующееся при синтезе на 100 г безводного спирта, г	Количество воды, отгоняемой в составе азеотропа ацетат-вода, на 100 г безводного спирта, г	Количество воды, остающейся в реакционной зоне, на 100 г безводного спирта, г
Метилацетат	19,6%	3,2%	56,3	7,4	48,9
Этилацетат	17,0%	8,1%	39,1	15,5	23,6
Изопропилацетат	15,0%	10,5%	30,0	17,9	12,2
Пропилацетат	15,0%	14,0%	30,0	23,8	6,2
Бутилацетат	13,4%	28,7%	24,3	45,0	-20,7
Изобутилацетат	13,4%	16,5%	24,3	25,9	-1,5
Изоамилаацетат	12,2%	36,3%	20,5	53,6	-33,2

Как видно из таблицы, в процессе производства этилацетата на 100 г безводного спирта образуется 23,6 г избыточной воды, которую необходимо убрать из реакционной зоны.

Известен способ контроля количества воды в реакционной зоне в процессе производства этилацетата путем подачи части органической фазы из сепаратора на выходе из ректификационной зоны обратно в зону реакции в качестве азеотропного агента. Также вместо органической фазы из сепаратора в реакционную зону можно направлять очищенный от воды этилацетат после мембранного разделителя или товарный этилацетат (Патент US 6768021 B2, 2004 г.). Данный способ является наиболее близким к настоящему изобретению и был выбран в качестве прототипа.

Недостатком указанного способа является необходимость использования большого количества этилацетата для удаления всей избыточной воды из реакционной зоны. Особенно явным данный недостаток становится при использовании в качестве источника спирта обводненного этанола.

Целью настоящего изобретения является разработка эффективного способа получения этилацетата из обводненных отходов спиртового производства.

Поставленная цель достигается использованием в качестве сырья отходов спиртового производства, содержащих спирты С3-С5, или этих же отходов, прошедших предварительную очистку от карбонильных соединений.

В ходе экспериментальных исследований было обнаружено, что спирты С3-С5 в составе сырья процесса этерификации позволяют снизить минимальное необходимое количество флегмы, подаваемой в реактор для отбора всей образующейся воды в виде азеотропа. При взаимодействии данных спиртов с уксусной кислотой образуется меньшее относительное количество воды, а азеотропные смеси полученных ацетатов имеют большую долю воды. Кроме того, эфиры спиртов С3-С5 меньше растворяются в воде и растворяют в себе меньшее количество воды по сравнению с этилацетатом, поэтому в органической фазе сепаратора после ректификационной зоны содержится меньше воды, что также положительно сказывается на минимальном необходимом флегмовом числе.

Отходы спиртового производства, содержащие спирты С3-С5, обычно имеют в своем составе примеси карбонильных соединений и, в первую очередь, ацетальдегида. Данные примеси напрямую не влияют на процесс этерификации, но в присутствии кислотного катализатора вступают в реакции альдольно-кетоновой конденсации с последующей полимеризацией, в ходе которых образуются смолистые вещества, которые откладываются в реакционной зоне аппарата. Для удаления данных отложений необходимо останавливать производство и проводить очистку реактора. Избежать частой остановки реактора можно путем снижения концентрации карбонильных соединений в отходах спиртового производства. Например, с помощью обработки отходов щелочным агентом с выделением очищенного продукта перегонкой.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется конкретными примерами выполнения.

#### Пример 1 (сравнительный)

Процесс этерификации уксусной кислоты ведут в аппарате, состоящем из реакционного куба, выполненного из нержавеющей стали, и ректификационной колонной с 30 теоретическими тарелками.

Отходы спиртового производства и уксусная кислота подаются в реактор в эквимолярном соотношении в пересчете на чистые спирты и уксусную кислоту, но из-за наличия рецикла органической фазы в аппарате достигается небольшой избыток этанола. В качестве катализатора используется серная кислота.

Пары из реакционной зоны, состоящие из эфиров, спиртов, уксусной кислоты и воды, поступают в ректификационную зону, где происходит их разделение.

Непрореагировавшие спирты и уксусная кислота возвращаются в реакционную зону, а азеотропная смесь эфиров и воды направляется в воздушный холодильник и далее в сепаратор. Перед подачей в сепаратор в данную смесь добавляют дополнительное количество воды, чтобы снизить содержание спирта в органической фазе. Часть органической фазы, состоящей преимущественно из сложных эфиров, направляется на стадию разделения, а часть возвращается в реакционный аппарат в виде флегмы и азеотропного агента.

В качестве сырья используется технический этиловый спирт. Содержание воды - 4,9% масс, содержание спиртов С3-С5 - отсутствие, содержание альдегидов в пересчете на ацетальдегид - менее 1 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве уксусной кислоты используется водный раствор с массовой концентрацией 95%.

Флегмовое число задано на уровне 3.

После отладки режима при заданном флегмовом числе был получен очищенный

этилацетат с содержанием уксусной кислоты 350 ррт. Удаление уксусной кислоты из эфира является одной из главных задач ректификационной секции реакционного аппарата, поэтому по остаточному содержанию кислоты можно судить об эффективности процесса разделения в колонне.

5 Примеры 2-5 (сравнительные)

Процессы осуществляются в условиях примера 1, но флегмовое число задано на уровне от 3,5 до 5 с шагом 0,5. Содержание уксусной кислоты в очищенном этилацетата после отладки режима при заданных флегмовых числах представлены в таблице 2.

Пример 6

10 Процесс осуществляется в условиях примера 1, но в качестве сырья используется концентрат сивушных и головных примесей. Содержание воды - 12,0% масс, содержание спиртов С3-С5 - 20 890 мг/дм<sup>3</sup>, содержание альдегидов в пересчете на ацетальдегид - 2614 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве уксусной кислоты используется водный раствор с массовой

15 концентрацией 95%. Флегмовое число задано на уровне 3. После отладки режима при заданном флегмовом числе был получен очищенный этилацетат с содержанием уксусной кислоты 410 ррт.

Примеры 7-10

20 Процессы осуществляются в условиях примера 6, но флегмовое число задано на уровне от 3,5 до 5 с шагом 0,5. Содержание уксусной кислоты в очищенном этилацетата после отладки режима при заданных флегмовых числах представлены в таблице 2.

Пример 11

25 Процесс осуществляется в условиях примера 1, но в качестве сырья используется концентрат сивушных и головных примесей. Содержание воды - 7,2% масс, содержание спиртов С3-С5 - 3455 мг/дм<sup>3</sup>, содержание альдегидов в пересчете на ацетальдегид - 736 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве уксусной кислоты используется водный раствор с массовой

30 концентрацией 95%. Флегмовое число задано на уровне 3. После отладки режима при заданном флегмовом числе был получен очищенный этилацетат с содержанием уксусной кислоты 370 ррт.

Примеры 12-15

Процессы осуществляются в условиях примера 11, но флегмовое число задано на уровне от 3,5 до 5 с шагом 0,5. Содержание уксусной кислоты в очищенном этилацетата после отладки режима при заданных флегмовых числах представлены в таблице 2.

Пример 16

35 Процесс осуществляется в условиях примера 6, но используемый в качестве сырья концентрат сивушных и головных примесей был подвергнут предварительной щелочной очистке с целью удаления карбонильных соединений.

40 Очистка проводилась путем кипячения смеси отходов спиртового производства и раствора гидроксида натрия (50% масс.) с массовым расходом 2,0% в течение 4 часов с последующим отделением очищенного спирта от кубового остатка с помощью перегонки.

45 Характеристики очищенного спирта: содержание воды - 8,4% масс, содержание спиртов С3-С5 - 17325 мг/дм<sup>3</sup>, содержание альдегидов в пересчете на ацетальдегид - 233 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве уксусной кислоты используется водный раствор с массовой концентрацией 95%.

Флегмовое число задано на уровне 3. После отладки режима при заданном флегмовом числе был получен очищенный этилацетат с содержанием уксусной кислоты 250 ррт.

## Примеры 17-20

Процессы осуществляются в условиях примера 16, но флегмовое число задано на уровне от 3,5 до 5 с шагом 0,5. Содержание уксусной кислоты в очищенном этилацетата после отладки режима при заданных флегмовых числах представлены в таблице 2.

По данным о содержании уксусной кислоты в товарном этилацетате в зависимости от флегмового числа можно найти минимально необходимое флегмовое число для каждого типа сырья, которое позволяет получить эфир с массовой концентрацией уксусной кислоты не более 0,004% (или 40 ррт), что соответствует требованиям ГОСТ 8981-78 для этилацетата марки А высшего сорта.

Таким образом, заявленный способ получения этилацетата из обводненных отходов спиртового производства, отличающийся тем, что отходы дополнительно содержат спирты С3-С5, позволяет осуществлять процесс при меньшей рециркуляции эфиров в качестве флегмы и азеотропного агента, что снижает нагрузку на ректификационную часть аппарата, а также системы подвода тепла и охлаждения отходящих из колонны продуктов. Перед проведением реакции отходы спиртового производства могут быть дополнительно очищены от карбонильных соединений для уменьшения количества смолистых отложений в реакторе и увеличения времени его непрерывной работы.

Таблица 2 – Результаты испытаний (примеры изобретения)

Пример	Характеристики спиртового сырья			Флегмовое число	Содержание уксусной кислоты в товарном этилацетате, ррт	Минимальное необходимое флегмовое число
	Содержание воды, % масс.	Содержание спиртов С <sub>3</sub> -С <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Содержание альдегидов в пересчете на ацетальдегид, мг/дм <sup>3</sup>			
1 (сравнительный)	4,9	отсутствие	<1	3,0	350	4,25
2 (сравнительный)	4,9	отсутствие	<1	3,5	160	
3 (сравнительный)	4,9	отсутствие	<1	4,0	60	
4 (сравнительный)	4,9	отсутствие	<1	4,5	30	
5 (сравнительный)	4,9	отсутствие	<1	5,0	20	
6	12,0	20 890	2 614	3,0	410	4,10
7	12,0	20 890	2 614	3,5	140	
8	12,0	20 890	2 614	4,0	50	
9	12,0	20 890	2 614	4,5	30	
10	12,0	20 890	2 614	5,0	30	
11	7,2	3 455	736	3,0	370	4,30
12	7,2	3 455	736	3,5	170	
13	7,2	3 455	736	4,0	60	
14	7,2	3 455	736	4,5	40	
15	7,2	3 455	736	5,0	30	
16	8,4	17 325	233	3,0	250	3,85
17	8,4	17 325	233	3,5	100	
18	8,4	17 325	233	4,0	30	
19	8,4	17 325	233	4,5	30	
20	8,4	17 325	233	5,0	20	

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты, отличающийся

тем, что используются отходы спиртового производства, содержащие спирты С3-С5 в концентрации не менее 3 300 мг/дм<sup>3</sup> (0,4% масс.), позволяющие снизить минимальное необходимое количество флегмы, подаваемой в реактор для отбора всей образующейся воды в виде азеотропа.

5 2. Способ получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты по п. 1, отличающийся тем, что отходы спиртового производства предварительно очищаются от карбонильных соединений.

3. Способ получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты по п. 2,  
10 отличающийся тем, что очистку проводят путем обработки отходов спиртового производства щелочным агентом с выделением очищенного продукта перегонкой.

15

20

25

30

35

40

45