



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101434539 B

(45) 授权公告日 2011.12.28

(21) 申请号 200810236877.5

审查员 白帆

(22) 申请日 2008.12.17

(73) 专利权人 武汉有机实业股份有限公司

地址 430035 湖北省武汉市汉口工农路 10 号

(72) 发明人 毛利民 周宇 邹晓虹 聂少春

郭涛 王雷娟

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司

公司 42104

代理人 胡镇西

(51) Int. Cl.

C07C 67/10(2006.01)

C07C 69/157(2006.01)

(56) 对比文件

US 2003125578 A1, 2003.07.03,

US 2004127737 A1, 2004.07.01,

张国华. 乙酸苯酯合成工艺的研究. 《化学工程师》. 2005, (第 3 期),

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

乙酸苯酯的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制造乙酸苯酯的方法。该方法主要是以苯醇生产的高沸下脚料二苯醚为原料,在固体酸催化剂存在下与醋酐反应得到粗品,然后通过精制、提纯得到成品。本发明的工艺操作过程简便,稳定,效率高,三废污染少,适于工业化生产。

1. 一种乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:将二苄醚和定量的醋酐在固体酸催化剂对甲基苯磺酸的催化下,于温度 $120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 下反应 $2 \sim 6\text{h}$,当反应物料中残留的二苄醚组分含量为 $0.05\% \sim 1.0\%$ (GC, 面积%) 时可停止反应,所得产物粗品先经过预处理分离出催化剂后,再进行负压精馏可得到乙酸苄酯成品;反应所投物料比例为二苄醚:醋酐 = $1 : 1.0 \sim 1.5$ (mol 比),催化剂的用量为二苄醚投入量的 $0.8\% \sim 3.0\%$ (质量比)。

2. 按权利要求 1 所述的乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:上述工艺中二苄醚与醋酐的投料比例的优选值为 $1 : 1.1 \sim 1.2$ 。

3. 按权利要求 1 所述的乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:上述工艺中所述的产物粗品先经过预处理分离出催化剂是指将反应物料进行简单负压蒸馏以除去粗品的催化剂和高沸点焦油物,或将反应物料通过过滤、碱中和及水洗以除去粗品中的催化剂和醋酐、醋酸。

4. 按权利要求 1 或 3 所述的乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:上述工艺中所述的产物粗品先经过预处理分离出催化剂优先选用简单负压蒸馏预处理分离的方法。

5. 按权利要求 1 所述的乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:上述工艺中催化剂用量的优选值为二苄醚量的 $1.5\% \sim 2.5\%$ 。

6. 按权利要求 1 所述的乙酸苄酯的制造方法,其特征在于:上述工艺中反应温度的优选值为 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

乙酸苜酯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工产品的制造方法,特别是一种制备乙酸苜酯的方法。

背景技术

[0002] 乙酸苜酯是一种成熟的、用量广泛的香料,主要用于配制茉莉花香型的香精和皂用香精中;此外它还是一种应用广泛的精细有机化工产品,用作树脂、染料、油脂、油墨等的溶剂。

[0003] 目前,乙酸苜酯的制备主要通过下面三种方法制备:①以氯化苜为原料在相转移催化剂存在下与醋酸钠合成而得。②以苜醇为原料在强酯(如硫酸)催化下与醋酸反应而得。③以二苜醚为原料在超强酸催化剂催化下与醋酐反应而得。

[0004] 在上述的方法中,前两种方法研究得最多,公开文献较多,其工艺也较成熟,于工业化生产中应用更为普遍,目前国内外的生产厂商采用前两种工艺生产乙酸苜酯。采用二苜醚为原料合成乙酸苜酯的方法研究是近几年才开始的。

[0005] 二苜醚是苜醇生产(氯化苜水解法)中的主要副产物,它的量达到苜醇最终产量的13%(质量比),它在苜醇生产成本中占据了相当一部分;目前二苜醚除了少量部分用作溶剂外,大部分还未得到充分利用。在已公开的文献(化学工程师,[2005]3,60~63)中报道用超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 作催化剂,二苜醚与醋酐于温度 $150^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 下反应,其收率最高可达83.7%。

[0006] 在上述资料报道中的工艺其主要技术关键点在于超强酸钛催化剂($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)的制备及回收再利用。超强酸钛催化剂的制备工艺包括:从 TiCl_4 水解、氨水中和及陈化、洗涤、过滤干燥得到 H_4TiO_4 ,再用 H_2SO_4 溶液浸泡、过滤干燥、活化(于马弗炉中 550°C 下焙烧3h)而得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。催化剂的催化活性的高低直接影响到产物的收率,故焙烧活化是制备催化剂操作中最关键的控制步骤。

[0007] 在实际工业化应用研究中发现用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂制备乙酸苜酯时,其工艺技术上存在有如下难点:

[0008] 1. 催化剂本身的制备所需要的设备比较多,甚至比生产乙酯苜酯的设备还要多,设备费用较大。

[0009] 2. 催化剂制备的操作步骤多,生产过程中不确定的因素也多,质量不易控制。

[0010] 3. 因催化剂材料钛金属比较昂贵,故需要回收重复利用,而催化剂再生后的活性效果不易保持稳定。

[0011] 4. 最困难的是工业规模化生产后,批量(如 $50\sim 100\text{kg}$)的催化剂制备中焙烧活化操作所需的相应设备目前难以得到。

[0012] 上述几点极大地限制了以二苜醚为原料合成乙酸苜酯工艺路线的工业应用。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种操作过程更为简便、稳定、三废污染少、效率高、适于以

二苄醚为原料工业化生产乙酸苄酯的制造方法。

[0014] 本发明的技术解决的方案是：

[0015] 将二苄醚和定量的醋酐在固体酸催化剂催化下，于温度 120℃～160℃下反应 2～6h，当反应物料中残留的二苄醚组分含量为 0.05%～1.0% (GC, 而积%，下同) 时可停止反应，所得产物粗品先经过预处理分离出催化剂后，再进行负压精馏可得到乙酸苄酯成品；反应所投物料比例为二苄醚：醋酐 = 1：1.0～1.5 (mol 比, 下同)，催化剂的用量为二苄醚投入量的 0.8%～3.0% (质量比, 下同)。

[0016] 上述工艺中二苄醚与醋酐的投料比例的优选值为 1：1.1～1.2。

[0017] 上述工艺中所选用的固体酸催化剂为对甲基苯磺酸。

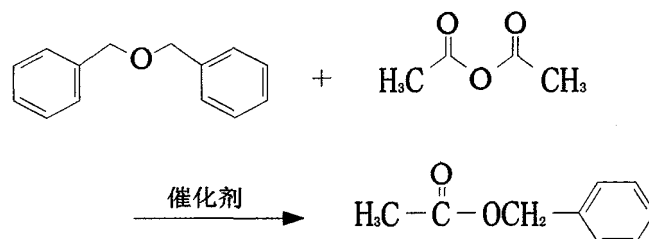
[0018] 上述工艺中所述的产物粗品先经过预处理分离出催化剂是指将反应物料进行简单负压蒸馏以除去粗品的催化剂和高沸点焦油物，或将反应物料通过过滤、碱中和及水洗以除去粗品中的催化剂和醋酐、醋酸，优先选用简单负压蒸馏预处理分离的方法。

[0019] 上述工艺中催化剂用量的优选值为二苄醚量的 1.5%～2.5%。

[0020] 上述工艺中反应温度的优选值为 130℃～150℃

[0021] 上述工艺的反应式如下：

[0022]



[0023] 在上述反应物料体系中，所用的二苄醚可以是工业级（含量 ≥ 98.5%，GC）的规格，也可以是粗品二苄醚—未经过精制的苄醇生产中的高沸物（含量：90.0%～92.0%，GC）。在我们的研究中发现从酯化反应终点的结果检测看，产物组分的含量大多在 80.0%～85.5% (GC)，差距不大，故本明工艺中优选采用粗品二苄醚，也可节约综合生产成本。

[0024] 在本发明工艺中采用固体酸对甲基苯磺酸为催化剂，而对甲基苯磺酸是一种价廉易得的工业品，它性能较稳定，运输和储存安全，操作方便，对生产设备的腐蚀也小。本工艺中所用的对甲基苯磺酸是从市场购得的工业品，不需经任何处理直接用于酯化反应，其二苄醚的转化率达 99% 以上。

[0025] 在酯化反应中，虽然增加催化剂的用量可加快反应进程，但如果反应速率太快，反应进程不好控制，反而易生产副产物，收率急剧下降。本发明中催化用量为二苄醚量的 0.8%～3.0%，优选值为 1.5～2.5%。

[0026] 在反应中温度是使反应顺利进行的一个重要因素，反应温度太低则反应不能正常进行；反应温度高，反应速率快，收率增加，但如果过高则反应进行太快也会生成高沸物杂质，从而产率下降。本发明工艺中反应温度控制在 120℃～160℃，优选范围为 130℃～150℃。

[0027] 反应好后的粗品物料在精馏提纯成商品时需进行预处理分离物料中的催化剂，否则在后面的精馏中高沸副产物会大量增加，最终产物收率大幅度下降。通常的处理是将酯

化反应后的粗品通过过滤分离出催化剂,用碱液中和、水洗以除去物料中过量的醋酐、醋酸。另一种方法是将反应物料通过连续简单蒸馏以除去催化剂和高沸点焦油物。前工艺方法会产生一定量的废水,后工艺方法会产生一定量的高凝固点的固体废料。从三废治理和生产操作控制两者的难易以及生产成本等诸因素综合考虑,本发明工艺优选后一种预处理分离方法-连续简单负压蒸馏。

[0028] 根据本发明所述的工艺方法所得到的乙酸苄酯,产品纯度可达 99.5% (GC),其总收率可达 82%~85%。

[0029] 综上所述,本发明工艺操作过程简便,稳定,三废污染少,效率高,适于工业化生产。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例进一步说明本发明的工艺过程,实施例仅作为说明用,而非限制本发明的保护范围。

[0031] 实施例 1

[0032] 在 1000ml 的三口烧瓶中分别加入 308g 二苯醚(工业粗品,91.43%,1.420mol)、176g 醋酸酐(化学纯,99.0%,1.706mol)和 7g(2.27%)固体酸催化剂对甲基苯磺酸,升温到 130℃~150℃,反应 3~6h;反应结束后得粗品约 483g,取样分析,乙酸苄酯含量 81.10% (GC),醋酐 3.57% (GC),二苯醚 0.09% (GC)。

[0033] 将上述粗品在 N₂ 保护下减压蒸馏(塔板数约 1 块),真空度为 -0.097~-0.098Mpa(下同),从料液温升至 45℃时开始出料,直至料温升至约 220℃出料不明显时,停止蒸馏。收到馏分共 399.3g,乙酸苄酯含量 91.24% (GC)。所得粗酯再进行减压精馏(精馏柱塔板数约 8 块),N₂ 保护;控制回流比 1:1,收集 100℃/-0.99Mpa 的馏分,直至内温约 250℃,共得成品 326.6g,含量 99.56% (GC),单程收率 75.87%,总收率 84.8%。

[0034] 实施例 2

[0035] 投料量和反应操作同实施例 1,将反应所得粗品用约 400ml 的 20% Na₂CO₃ 溶液中和至 pH 值为 7,分出盐水层,所得粗酯进行减压精馏,共得成品 343.5g,含量 99.61% (GC),单程收率 79.86%,总收率 83.9%。