



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113045411 A

(43)申请公布日 2021.06.29

(21)申请号 201911368416.8 C07C 69/54(2006.01)

(22)申请日 2019.12.26 C07C 51/00(2006.01)

(71)申请人 江苏怡达化学股份有限公司 C07C 57/04(2006.01)

地址 214441 江苏省无锡市江阴市西石桥球庄村

(72)发明人 黄飞龙 刘涌 张虎 袁坚 周凯 戴祖红 刘晓雯 袁纪贤

(74)专利代理机构 上海正策律师事务所 31271 代理人 万伟清

(51) Int. Cl. C07C 67/08(2006.01) C07C 67/48(2006.01) C07C 69/14(2006.01) C07C 67/00(2006.01) C07C 69/22(2006.01)

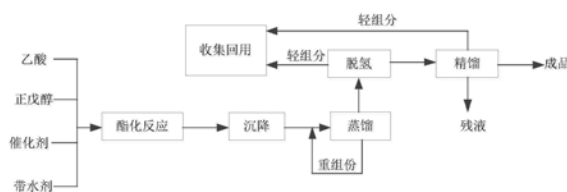
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种乙酸正戊酯的制备工艺及其设备

(57)摘要

本发明涉及一种乙酸正戊酯的制备工艺,包括步骤为:酯化反应、脱水、脱重、脱轻、精馏,本发明采用均相催化剂,结合薄膜蒸发器分离催化剂,大大降低了在后续脱轻,精馏的工序中副反应的产生,同时保证了反应部分高效的转化率,制得的产品纯度高,可长时间储存,对设备腐蚀可忽略不计,且对环境的污染也极小。此外,本发明还提供了上述乙酸正戊酯的制备工艺的设备,包括反应釜、冷凝器、分相器薄膜蒸发器、重组份收集罐、脱轻塔、精馏塔、成品罐,以配套上述制备工艺。



1. 一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,包括如下步骤:

S1、酯化反应

将正戊醇、乙酸、催化剂、带水剂加入至反应釜中,搅拌并加热至沸腾反应,回流1-2h,酯化反应结束;

S2、脱水

开启分相器,常压脱水,当正戊醇含量低于0.1%时,停止脱水;

S3、脱重

将脱水后的反应液送入薄膜蒸发器,减压蒸馏,从薄膜蒸发器的气相出口收集乙酸正戊酯的中间品,从薄膜蒸发器的残液出口收集重组份并将累积的重组份送入薄膜蒸发器再次蒸馏,往复多次至重组份呈粘状半固态后停止;

S4、脱轻

将乙酸正戊酯的中间品送入脱轻塔,于常压下蒸馏,蒸馏出的轻组分累积并通过计算后回用于下一反应釜中,从脱轻塔的釜底出口收集乙酸正戊酯的粗品;

S5、精馏

将乙酸正戊酯的粗品送入精馏塔,减压精馏,从精馏塔顶收集轻组分并通过计算后回用于下一反应釜中,从精馏塔的出料口收集成品,从精馏塔底出口收集残液进行下一步处理。

2. 根据权利要求1所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述步骤S1中,正戊醇、乙酸的摩尔比为1:(1-5);催化剂占正戊醇和乙酸总质量的 $1 \times 10^{-4}$ -2%;带水剂占正戊醇和乙酸总质量的1-12%。

3. 根据权利要求2所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述带水剂为甲苯、环己烷、乙酸仲丁酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述催化剂为均相催化剂,主要为钛酸盐及钛酸酯类催化剂、硫酸盐类催化剂或有机酸及其盐类催化剂。

5. 根据权利要求4所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述催化剂为对甲苯磺酸。

6. 根据权利要求1所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述步骤S3中,反应液的主要成分以质量分数计为:85-95%乙酸正戊酯、<5%乙酸、<0.1%正戊醇;

薄膜蒸发器的真空度为10-100KPa,蒸馏温度为120-180℃。

7. 根据权利要求1所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述步骤S3中,至重组份呈粘状半固态后停止,是指重组份占反应液总质量的比例<5%时,即可停止循环,将其排出。

8. 根据权利要求1所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述步骤S4中,脱轻塔的顶温为105-120℃,釜温为140-150℃。

9. 根据权利要求1所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺,其特征在于,所述步骤S5中,精馏塔真空度为40-60KPa,顶温为95-120℃,釜温为110-125℃。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的一种乙酸正戊酯的制备工艺用的设备,包括反应釜,在反应釜的反应段的侧壁设有原料进口,在反应釜的釜顶设有气相出口,且气相出口设有三通阀,反应釜的釜底设有反应液出口;

冷凝器,包括冷凝进口和冷凝出口,所述冷凝进口与气相出口通过三通阀相连;

分相器,包括分相器进口、分相器第一出口和分相器第二出口,所述分相器进口与冷凝出口通过管路相连,分相器第一出口与气相出口通过三通阀相连;

薄膜蒸发器,包括粗品进口、轻组分出口和重组份出口,所述粗品进口通过管路与反应液出口相连;

重组份收集罐,其进口与薄膜蒸发器的重组份出口通过管路相连;

脱轻塔,包括脱轻塔进口,设置在脱轻塔顶部的脱轻塔第一出口和设置在脱轻塔底部的脱轻塔第二出口,所述脱轻塔进口通过管路与薄膜蒸发器的轻组分出口相连;

精馏塔,包括精馏塔进料口、精馏塔第一出口、精馏塔第二出口和残液出口,所述精馏塔进料口通过管路与脱轻塔第二出口相连;

成品罐,其进口通过管路与精馏塔第二出口相连。

## 一种乙酸正戊酯的制备工艺及其设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及乙酸酯类化合物的合成技术领域,特别涉及一种乙酸正戊酯的制备工艺及其设备。

### 背景技术

[0002] 乙酸正戊酯又名“香蕉水”,是一种无色透明,有香蕉和果子香味的液体,微溶于水,能与醇,醚混溶。乙酸正戊酯被广泛用于化妆品、香料、火药、胶卷、医药、化工、塑料即纺织等行业。

[0003] 乙酸正戊酯的传统制备工艺是采用浓硫酸做催化剂,以冰乙酸和正戊醇为原料,通过酯化、脱水、脱轻、精馏制成,以浓硫酸为催化剂虽然反应速率较快,但也存在副反应多,特别是在后续脱轻、精馏过程中,由于乙酸正戊酯的分解而导致产量和品质的下降,此外,浓硫酸的存在还会腐蚀设备,而且后续会产生大量酸性废水,严重污染环境。随着科技及生产水平的不断提高,乙酸正戊酯的生产工艺也在不断改进,但通常是通过选择不同的催化剂来进行尝试,现常见报道的有改性分子筛,树脂,固体超强酸,杂多酸,复合金属氧化物以及酸性负载活性炭等等,这些催化剂优点在于不参与反应体系,属于非均相类催化剂,易于分离;但缺点在于大多制作繁琐,价格较高而且收率一般,使用寿命不长且后续处理复杂,无法实现工业化大生产。中国专利公开号为CN 105251538B发明名称为一种催化剂 $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}/TiO_2$ 和乙酸正戊酯的制备方法,虽然通过改进催化剂在温和反应条件下提高了乙酸正戊酯的产率,并不会污染环境,但是催化剂的合成步骤复杂,且增加了生产成本。

[0004] 因此,有必要通过研究改进现有的乙酸正戊酯的制备工艺,以解决上述问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的第一个目的在于提供一种乙酸正戊酯的制备工艺。

[0006] 本发明的第二个目的在于提供上述乙酸正戊酯的制备工艺用的设备。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明提供的技术方案如下:

[0008] 本发明的第一个方面提供了一种乙酸正戊酯的制备工艺,包括如下步骤:

[0009] S1、酯化反应

[0010] 将正戊醇、乙酸、催化剂、带水剂加入至反应釜中,搅拌并加热至沸腾反应,回流1-2h,酯化反应结束;

[0011] S2、脱水

[0012] 开启分相器,常压脱水,当正戊醇含量低于0.1%时,停止脱水;

[0013] S3、脱重

[0014] 将脱水后的反应液送入薄膜蒸发器,减压蒸馏,从薄膜蒸发器的气相出口收集乙酸正戊酯的中间品,从薄膜蒸发器的残液出口收集重组份并将累积的重组份送入薄膜蒸发器再次蒸馏,往复多次至重组份呈粘状半固态后停止;

[0015] S4、脱轻

[0016] 将乙酸正戊酯的中间品送入脱轻塔,于常压下蒸馏,蒸馏出的轻组分累积并通过计算后回用于下一反应釜中,从脱轻塔的釜底出口收集乙酸正戊酯的粗品;

[0017] S5、精馏

[0018] 将乙酸正戊酯的粗品送入精馏塔,减压精馏,从精馏塔顶收集轻组分并通过计算后回用于下一反应釜中,从精馏塔的出料口收集成品,从精馏塔底出口收集残液进行下一步处理。

[0019] 进一步地,所述步骤S1中,正戊醇、乙酸的摩尔比为1:(1-5);催化剂占正戊醇和乙酸总质量的 $1 \times 10^{-4}$ -2%;带水剂占正戊醇和乙酸总质量的1-12%。

[0020] 更进一步地,所述带水剂为甲苯、环己烷、乙酸仲丁酯中的一种或多种。

[0021] 更进一步地,所述催化剂为均相催化剂,主要为钛酸盐及钛酸酯类催化剂、硫酸盐类催化剂或有机酸及其盐类催化剂。

[0022] 再进一步地,所述催化剂为对甲苯磺酸。

[0023] 进一步地,所述步骤S3中,反应液的主要成分以质量分数计为:85-95%乙酸正戊酯、<5%乙酸、<0.1%正戊醇。

[0024] 进一步地,所述步骤S3中,至重组份呈粘状半固态后停止,是指重组份占反应液总质量的比例<5%时,即可停止循环,将其排出。

[0025] 进一步地,所述步骤S3中,薄膜蒸发器的真空度为10-100KPa,蒸馏温度为120-180℃。

[0026] 进一步地,所述步骤S4中,脱轻塔的顶温为105-120℃,釜温为140-150℃。

[0027] 进一步地,所述步骤S5中,精馏塔真空度为40-60KPa,顶温为95-120℃,釜温为110-125℃。

[0028] 本发明的第二个方面提供了上述乙酸正戊酯的制备工艺用的设备,包括反应釜,在反应釜的反应段的侧壁设有原料进口,在反应釜的釜顶设有气相出口,且气相出口设有三通阀,反应釜的釜底设有反应液出口;

[0029] 冷凝器,包括冷凝进口和冷凝出口,所述冷凝进口与气相出口通过三通阀相连;

[0030] 分相器,包括分相器进口、分相器第一出口和分相器第二出口,所述分相器进口与冷凝出口通过管路相连,分相器第一出口与气相出口通过三通阀相连;

[0031] 薄膜蒸发器,包括粗品进口、轻组分出口和重组份出口,所述粗品进口通过管路与反应液出口相连;

[0032] 重组份收集罐,其进口与薄膜蒸发器的重组份出口通过管路相连;

[0033] 脱轻塔,包括脱轻塔进口,设置在脱轻塔顶部的脱轻塔第一出口和设置在脱轻塔底部的脱轻塔第二出口,所述脱轻塔进口通过管路与薄膜蒸发器的轻组分出口相连;

[0034] 精馏塔,包括精馏塔进料口、精馏塔第一出口、精馏塔第二出口和残液出口,所述精馏塔进料口通过管路与脱轻塔第二出口相连;

[0035] 成品罐,其进口通过管路与精馏塔第二出口相连。

[0036] 本发明跟现有技术相比,其优势和有益效果在于:

[0037] 1、本发明采用的均相催化剂,同非均相催化剂比,虽然参与了反应体系,但也仅控制在反应部分,再通过薄膜蒸发器分离催化剂,大大降低了在后续脱轻,精馏的工序中副反应的产生,同时保证了反应部分高效的转化率,也不需要向树脂催化剂一样增加固定床以

及顾虑到产品参数的一些局限性;同均相系催化剂比,虽然增加了一道脱重工序导致相应能耗的增加,但却保证了后序生产的安全性和稳定性;实际生产证明,在产品纯度两者上差不多,但在酸度上,采用薄膜蒸发器的一方酸度要比不用的一方低,相对地在储藏时间上也能大大地延长;

[0038] 2、从机理方面来说,本发明应用范围极广,除去本身乙酸酯外,丙酸酯,醇醚酯甚至丙烯酸,甲基丙烯酸酯类也可采用本工艺;

[0039] 3、本发明的制备工艺反,应速率快,催化活性高,后处理方便,产品纯度高,可长时间储存,对设备腐蚀可忽略不计,且对环境的污染也极小。

### 附图说明

[0040] 图1为本发明实施例的制备工艺流程图;

[0041] 图2所示为本发明实施例的生产设备示意图。

### 具体实施方式

[0042] 以下结合附图和具体实施例,对本发明做进一步说明。

[0043] 实施例1

[0044] 一种乙酸正戊酯的制备工艺,如图1所示,包括如下步骤:S1、酯化反应

[0045] 将300kg正戊醇、250kg乙酸、1.5kg对甲基苯磺酸、25kg乙酸仲丁酯加入反应釜中,搅拌并加热至沸腾反应,回流1.5h,酯化反应结束。

[0046] S2、脱水

[0047] 开启分相器,常压脱水,当正戊醇含量低于0.1%时,停止脱水。

[0048] 此处的反应液的主要成分为:90%乙酸正戊酯、2%乙酸、0.1%正戊醇。

[0049] S3、脱重

[0050] 将反应液送入薄膜蒸发器蒸馏,薄膜蒸发器的真空度为50KPa,蒸馏温度为130℃,从薄膜蒸发器的气相出口收集乙酸正戊酯的中间品,从薄膜蒸发器的残液出口收集重组份并将累积的重组份送入薄膜蒸发器再次蒸馏,往复多次至重组份呈粘状半固态且重组份占反应液总质量的5%以下时停止循环,将其排出。

[0051] S4、脱轻

[0052] 将乙酸正戊酯的中间品送入脱轻塔,脱轻塔的顶温控制在110℃,釜温控制在145℃,于常压下蒸馏,蒸馏出的轻组分待累积并通过计算后回用于下一反应釜中,从脱轻塔的釜底出口收集乙酸正戊酯的粗品。

[0053] S5、精馏

[0054] 将乙酸正戊酯的粗品送入精馏塔,在45KPa真空度,顶温控制在110℃,釜温控制在120℃下精馏,从精馏塔顶收集轻组分并通过计算后回用于下一反应釜中,从精馏塔的出料口收集成品,产品综合收率为为95.6%,酸度为3.1。从精馏塔底出口收集残液进行下一步处理。

[0055] 实施例2

[0056] 为了配套上述乙酸正戊酯的制备工艺,本发明还提供了乙酸正戊酯的设备,如图2所示,包括反应釜,在反应釜的反应段的侧壁设有原料进口,在反应釜的釜顶设有气相出

口,且气相出口设有三通阀(未在图中表示出来),反应釜的釜底设有反应液出口;

[0057] 冷凝器,包括冷凝进口和冷凝出口,所述冷凝进口与气相出口通过三通阀相连;

[0058] 分相器,包括分相器进口、分相器第一出口和分相器第二出口,所述分相器进口与冷凝出口通过管路相连,分相器第一出口与气相出口通过三通阀相连;

[0059] 薄膜蒸发器,包括粗品进口、轻组分出口和重组份出口,所述粗品进口通过管路与反应液出口相连;

[0060] 重组份收集罐,其进口与薄膜蒸发器的重组份出口通过管路相连;

[0061] 脱轻塔,包括脱轻塔进口,设置在脱轻塔顶部的脱轻塔第一出口和设置在脱轻塔底部的脱轻塔第二出口,所述脱轻塔进口通过管路与薄膜蒸发器的气相出口相连;

[0062] 精馏塔,包括精馏塔进料口、精馏塔第一出口、精馏塔第二出口和残液出口,所述精馏塔进料口通过管路与脱轻塔第二出口相连;

[0063] 成品罐,其进口通过管路与精馏塔第二出口相连。

[0064] 对比例1

[0065] 相较于实施例1的区别仅在于:没有S3、脱重这一步,其余均同实施例1,得到的乙酸正戊酯成品,产品综合收率为90.8%,酸度为5.7。

[0066] 通过实施例1和对比例1的对比可知,在脱水和脱轻步骤之间增加脱重,可以有效地提高产品的综合收率,并降低产品的酸度。这是因为乙酸正戊酯的反应为可逆反应,在脱重环节脱去催化剂可以有效地防止在后续脱轻和精馏步骤中乙酸正戊酯的分解。

[0067] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的发明人应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

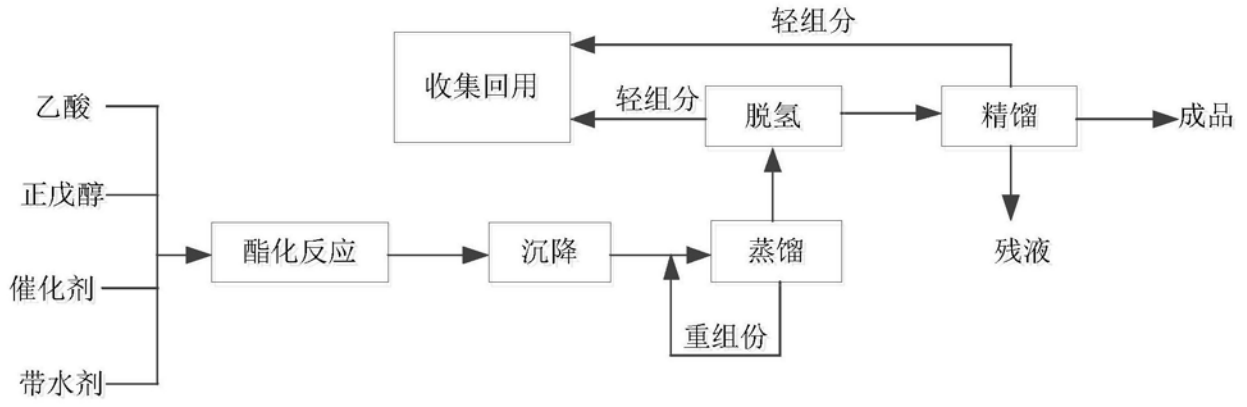


图1

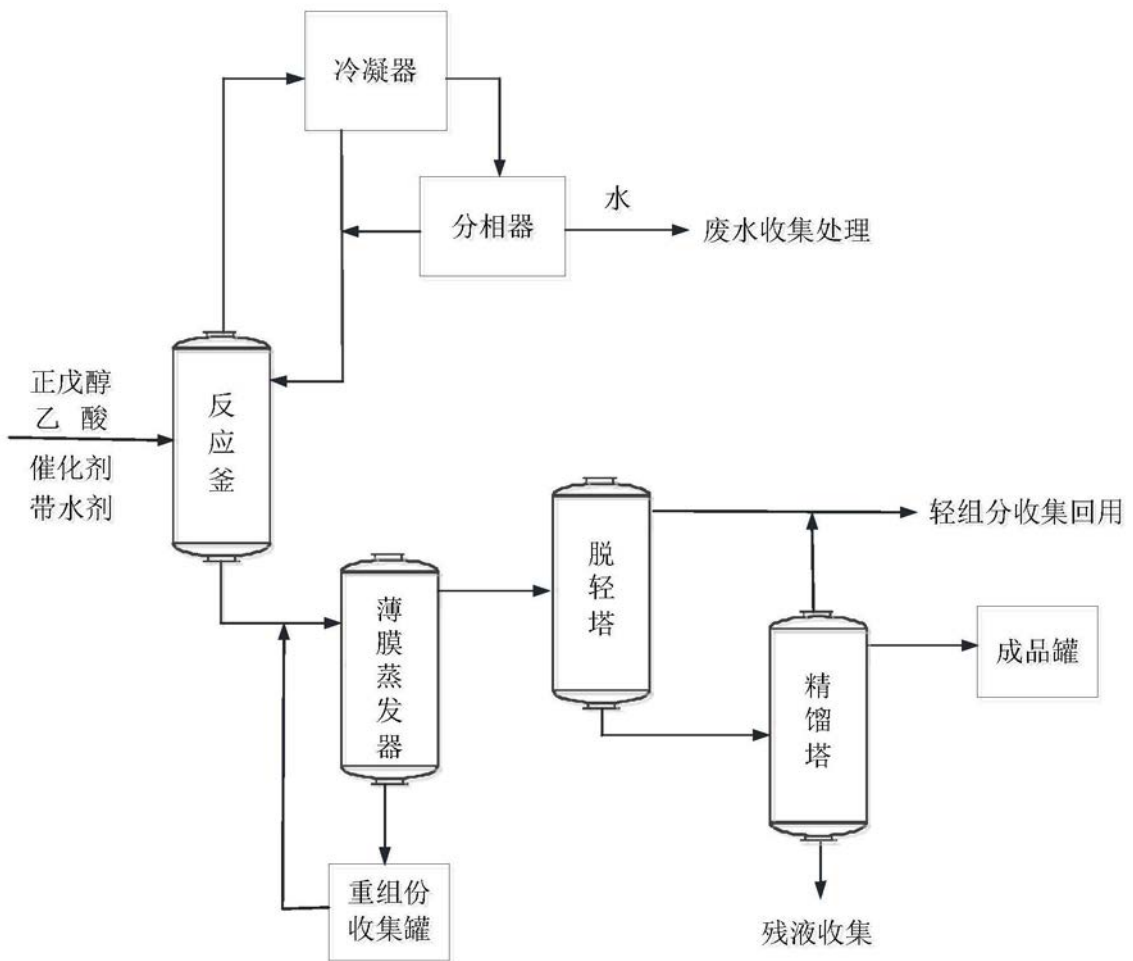


图2