

乙酸和烯烃催化直接合成 乙酸酯的研究进展

杜泽学 阳国军 闵恩泽

(中国石化股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要:评述了乙酸与烯烃直接合成乙酸酯的液体酸及其固载化类、硅铝氧化物和硅酸盐类、离子交换树脂类、杂多酸类催化剂的研究进展。从反应工艺方面综述了杂多酸气相催化乙酸与烯烃合成乙酸酯的研究开发和工业应用状况,并对我国今后研究和发展的方向进行了展望。

关键词:乙酸酯;乙酸;烯烃;杂多酸催化剂

中图分类号:TQ225.241

文献标识码:A

Research progress of synthesis of acetate with acetic acid and olefine

DU Ze-xue, YANG Guo-jun, MIN En-ze

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Research and development of catalysts for synthesizing acetate with acetic acid and olefine are reviewed, including liquid acids and supported liquid acids, alumina-silica oxides and silicates, ion exchange resins, and heteropolyacids. Present situation of research and industrial application of acetate synthesized from acetic acid and olefine catalyzed by heteropolyacids are introduced with reaction processing. The tendency of research and development in China is also previewed.

Key words: acetate; acetic acid; olefine; heteropolyacid catalyst

乙酸酯是重要的有机化学品,可用作溶剂、增塑剂、表面活性剂及聚合物单体等。据统计^[1],1997~2002年全球乙酸乙酯的需求平均年增长率为:东亚(日本除外)8.2%,拉丁美洲5.7%,美国和加拿大3.5%,西欧3.2%,日本1.8%,其他5.0%。同时预测东亚地区也将是乙酸乙酯生产扩能最有潜力的地区。近年来,随着经济的快速发展,我国的乙酸酯生产与需求明显增加,目前国内的生产能力满足不了需求,每年要从国外进口近10万t。预计未来几年,国内乙酸酯的需求将会以每年7%的速率增长。

在我国,传统的合成乙酸酯工艺是乙酸和醇的酯化法,催化剂为硫酸,催化效率高,反应温和,但腐蚀、污染严重,废酸不易处理。分子筛、酸性离子交换树脂等固体酸取代硫酸作催化剂曾得到了广泛研究,但这些催化剂催化效率较低,而且活性下降快,

因而工业上至今很少应用。但对于乙酸乙酯来说,国外开发了不同于国内的生产方法,如乙醛缩合法^[2],即两分子乙醛在含2%乙醇铝催化剂的乙醇/乙酸乙酯溶液中以少量的 Cl^- 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 作助催化剂,经季先柯(Tishchenko)反应缩合生成乙酸乙酯。该工艺条件比较温和,在常压低温下进行,但是铝基催化剂无法回收,蒸馏出乙酸乙酯的残液中所含的乙醇铝水解后如果直接排放,将对环境有污染^[3],另外这种工艺固定投资大、受原料乙醛的限制,一般应该建在乙烯-乙醛联合装置的厂区内。

近年来陆续开发了一些新的乙酸乙酯合成工艺,如乙醇一步氧化酯化法^[4]、乙烯与氧一步合成乙酸乙酯^[5]、乙醇脱氢酯化法^[6]以及乙酸和乙烯酯化法^[7]。在这些工艺中乙酸和乙烯酯化法是近年来研究的热点。该工艺相对于其他工艺而言,使用乙烯

直接作为反应原料,其投资省、原料乙烯来源广且价廉、经济效益好、环境友好。

笔者从催化剂和工艺两方面对乙酸和烯烃催化直接合成乙酸酯进行评述。

1 乙酸和烯烃直接合成乙酸酯催化剂的研究进展

迄今为止,用于乙酸和烯烃直接合成乙酸酯的催化剂有多种,主要类型是:液体无机酸及有机磺酸类催化剂、氧化物类催化剂、黏土矿物类催化剂、层状硅酸盐催化剂、离子交换树脂类催化剂及杂多化合物类催化剂等。

1.1 液体酸及其固载化的催化剂

硫酸是最早使用过的催化剂,浓度为 0.46 mol/L,在 150℃及 7.7 MPa 下,乙酸与乙烯反应 3 h,乙酸乙酯的收率可达 86.9%。为了解决液体酸的分离问题,将硫酸固载于二氧化硅上作催化剂,发现二氧化硅比表面积太大或太小对催化剂的活性皆有不利影响,二氧化硅比较合适的比表面积是 100 ~ 150 m²/g。T. Dockner 等人^[8]采用磷酸硅藻土作催化剂时,发现添加 (EtO)₃PO 有利于活性的提高。在 250℃时,乙酸的单程转化率可达 90%。

硅胶固载的烷基磺酸、芳香磺酸、部分卤代芳香磺酸、全卤代芳香磺酸等有机磺酸对乙酸和烯烃的酯化反应也具有很好的催化活性,但固载这些磺酸的载体硅胶最好预先用酸进行处理^[9]。

此类催化剂的优点是催化效率高,但反应后液体酸催化剂分离困难,副产物也比较多;将其固载后使用,一定程度上解决了催化剂的分离问题,但反应过程中活性组分会不断流失,催化剂使用寿命短。此外,严重的腐蚀问题也难以解决。

1.2 硅铝氧化物和硅酸盐类催化剂^[10]

硅铝氧化物对乙酸和烯烃合成乙酸酯反应的催化活性很低,有价值的研究结果不多。后来 J. A. Ballantine 等人采用阳离子交换的蒙脱土作催化剂,取得了较好的结果。例如,采用 Al³⁺ 交换的蒙脱土催化乙酸与烯烃反应,当催化剂用量为反应物质量的 1/5 时,于 200℃反应 4 h,乙酸的转化率大于 90%。阳离子交换的层状硅酸盐也具有较好的催化活性,但催化活性与交换的离子有关,其中 Al³⁺、Cr³⁺、H⁺ 交换的催化剂效果较好。此类催化剂最大的缺陷是受乙酸浸蚀,稳定性差,寿命短。

1.3 离子交换树脂类催化剂

即使是最普通的二乙烯基苯交联的聚苯乙烯磺

酸树脂,对乙酸和烯烃直接合成乙酸酯也具有较好的催化作用。以 Amberlyst-15 为例^[11],在乙烯与乙酸摩尔比为 9:1、160℃和接近常压的条件下,乙酸乙酯单程产率可达 19.4%,活性要高于负载型的杂多酸及磷酸硅藻土催化剂。但二乙烯基苯交联的聚苯乙烯磺酸树脂的化学稳定性和热稳定性不高,长期使用易发生溶胀,进而破碎流失。因此 M. Gruffax 等人^[12]用化学稳定性和热稳定性更高的 Nafion 树脂作催化剂,发现 Nafion-501 比 Amberlyst 15 具有更好的催化作用。

1.4 杂多酸类催化剂

Izumi Yusuke 等人^[13]最早发现硅钨酸的溶液对乙酸和烯烃直接合成乙酸酯具有催化作用。此后,Inoue Kaoru 等人^[14]用磷钨酸的酸式铯盐也对乙酸和乙烯合成乙酸乙酯进行了研究,在 180℃、1.0 MPa、乙烯与乙酸的摩尔比为 3:1 及少量水存在的条件下,乙酸乙酯的单程产率可达 51.3%。

为了提高杂多酸化合物的催化活性,佐野健一等人^[15]将磷钨酸的铯盐和铵盐负载于二氧化硅载体上,取得了预期的效果。但 M. P. 阿特金斯等人^[16]认为使用的载体二氧化硅必须是经特殊制造的,要除去那些对催化活性产生不利影响的杂质,使载体中二氧化硅纯度高于 99% (质量分数)。

到 90 年代,Sano Kenichi 等人^[17]在专利中较为详细地公开了采用杂多化合物作催化剂研究乙酸和乙烯直接合成乙酸乙酯的结果。反应在气相下进行,进料中乙酸、乙烯和水的体积比为 6.8:92.2:1,并指出反应体系中水的存在是必要的。结果表明,磷钨酸的 Cs、Ru、Tl、K、NH₄⁺ 盐具有较高的活性;150℃下的催化剂稳定性试验表明,带压反应并有少量水存在时,有利于延长催化剂的使用寿命,而杂多酸盐比杂多酸使用寿命长。

2 杂多酸催化乙酸和烯烃合成乙酸酯的工艺研究进展

2.1 气液相反应工艺

用杂多酸作催化剂研究乙酸和乙烯直接合成乙酸乙酯时,早期多采用气液相反应工艺^[13],反应一般在高压搅拌釜中进行。在反应条件下,催化剂杂多酸能溶解在乙酸中,通入的乙烯与含杂多酸的乙酸溶液发生反应,生成的产物乙酸乙酯也能溶解杂多酸。该工艺的烯烃单程转化率高,一般在 85% ~ 94%,反应选择性高。但催化剂与产物的分离较复杂,回收和循环使用困难。

2.2 气液固相反应工艺

为了解决催化剂的分离和循环利用问题, Inoue Kaoru 等人^[18]将可溶性的杂多酸转化为不可溶的杂多酸盐, 研究了气液固相的反应工艺。使用的催化剂为不溶于乙酸的磷钨酸酸式钾盐, 即 $K_2HPW_{12}O_{40}$, 180℃下反应 5 h, 乙酸的单程转化率为 24.3%, 乙酸乙酯的收率为 24.0%。该工艺解决了催化剂回收问题, 反应选择性也相当好, 副产物只有少量的醇及极少量的烯烃齐聚物, 但是乙酸的单程转化率、催化剂的时空产率低。这主要是因为该反应体系相对于均相反应而言, 影响反应的因素增加, 如烯烃在乙酸中的溶解平衡、在催化剂上反应的化学平衡以及反应物和产物在催化剂的扩散平衡等, 从而导致催化剂效率降低。

2.3 气固相反应

日本 Showa Denko 公司发明的气相法工艺克服了气液相反应与气液固相反应的不足^[15, 19~24]。该工艺历经多年研究不断获得进展, 基本确定了较为适宜的工艺条件, 即进料中烯烃与羧酸摩尔比为 (10~14):1, 反应温度 150~200℃, 反应压力至少为 0.4 MPa, 进料的时空速为 300~2 000 h⁻¹。为了提高乙酸的单程转化率, 采用了多重反应器串联。另外, 还在反应物中加入摩尔分数为 1%~3% 的乙醚, 以有利于减少副产物的生成。

在催化剂稳定性方面, 发现原料中少量的水和 1-丁烯的存在有利于提高催化剂的稳定性^[25~28]。但原料中醛类、碱氮等杂质的存在会显著影响催化剂的寿命。尤其是醛类杂质对酸催化剂特别有害, 能导致催化剂永久失活, 因此要求原料中的醛类杂质的质量分数必须小于 9×10^{-5} 。醛类物质可能是原料乙酸中含有的, 也可能是反应过程的副产物, 在循环利用时不断累积, 需要定期将其分离出反应器。除醛类物质外, 碱氮物质的存在对催化剂的寿命也有危害, 所以原料在同杂多酸催化剂接触前应进行脱氮处理。另外, 从设备腐蚀下来的金属及金属化合物也可能危害催化剂稳定性。

乙酸和烯烃的直接酯化反应是放热反应。由于反应温度对催化剂的选择性有较大影响, 因此应采取措​​施以严格控制反应器内的反应温度^[21, 23, 25]。这些措施包括: ①在两个反应器间设置热交换器进行取热, 把前一装置出来的物料经适当冷却后导入下一反应器; ②乙酸分步进料, 把等量的乙酸注入到第二个及后续的反应器入料中, 一方面保证每个反应器原料气中烯烃/羧酸维持在预定范围内, 另一方

面吸收上一反应器反应放出的热量, 控制下一反应器温度的上升。反应器之间用热交换器有利于控温, 但分步进料则有利于提高乙酸的单程转化率, 延长催化剂的使用寿命。

日本昭和电工公司以乙酸和乙烯直接酯化生产乙酸乙酯的工业化装置采用的是气固相反应工艺^[29], 其工艺流程如图 1 所示。新鲜乙酸与来自分离塔釜的循环乙酸混合, 进入汽化器, 新鲜乙烯与来自分离塔顶的未反应乙烯混合后与乙酸蒸气混合, 经氮气稀释, 预热到 158℃, 导入压力为 0.91 MPa 的第一反应器, 进料中乙烯、乙酸、水和氮的体积组成为 80:6.7:3:10.3。反应系统由 3 个串连反应器组成。催化剂为负载于小球状二氧化硅上的磷钨酸。反应温度为 140~180℃, 反应压力为 0.49~1.18 MPa。第一反应器的出口温度为 173℃。经换热冷却到 160℃后进入第二反应器; 第二反应器的出口温度是 179℃, 冷却到 163℃进入第三反应器; 第三反应器的出口温度是 179℃。乙酸转化率为 66%, 乙烯生成乙酸乙酯的选择性为 94%。第三反应器的出料含有乙酸乙酯、乙醇、乙醚、烯烃低聚物、未反应乙烯和乙酸及水、氮气等, 进入分离系统分离, 未反应的物料循环使用。

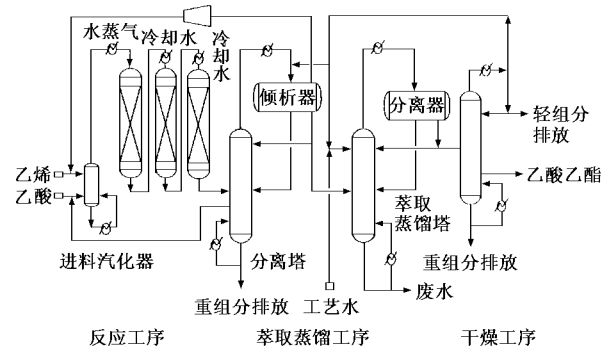


图 1 昭和电工乙酸和乙烯直接合成乙酸乙酯工业装置流程简图

3 结语

气相法乙酸和烯烃合成乙酸酯在国外得到了充分的研究, 乙酸和乙烯合成乙酸乙酯也已经实现了工业化。我国在此领域的研究早在 20 年前就已经开始, 先后研究过乙酸与乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、己烯等的直接酯化反应, 取得了一些比较有价值的结果, 但在工业化应用方面进展慢^[30]。近年来, 我国的乙酸工业正在加快发展, 大庆乙烯联合化工厂已建成从乙烯出发的 7 万 t/a 乙酸生产装置, 吉林

化学工业公司也建成 10 万 t/a 乙酸生产线,四川维尼纶厂正打算扩建其乙酸生产装置到 20 万 t/a 以上,而扬-巴公司也在筹建乙酸装置,此外还有以乙醇为原料的十几个生产厂。同时,我国石油和石化工业也在迅速发展,烯烃的来源越来越丰富,价格越来越低廉。因此利用乙酸和烯烃直接酯化合成乙酸酯,不仅提高了烯烃的利用价值,而且生产了市场需求的乙酸酯。所以从原料和工艺的经济性及市场等方面考虑,乙酸和烯烃直接合成乙酸酯在我国将具有诱人的发展前景。

参考文献

- [1] 周邦荣. 醋酸与乙烯加成制取醋酸乙酯的新工艺[J]. 石油化工动态, 2000, 8(2): 46 ~ 50
- [2] 刘业成, 王德成, 韩祖. 乙醛缩合制乙酸乙酯[J]. 化学与粘合, 1993(3): 160 ~ 163
- [3] 朱继芳, 廖世军, 陈煥钦, 等. 羧酸/烯烃酯化合成羧酸酯工艺及催化剂研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 1999, 15(3): 314 ~ 321
- [4] Wang L, Tsuda M, Eguchi K, et al. The active species of Sb-Mo-O catalyst for the oxidative esterification for the oxidative esterification of ethanol[J]. Chem Lett, 1987, 10: 1889 ~ 1892
- [5] Furuta M, Kung M C, Kung H H. One-step synthesis of ethyl acetate from ethane and oxygen[J]. Appl Catal, 2000, 201(1): L9 ~ L11
- [6] 潘伟雄. 乙醇脱氢歧化酯化一步合成乙酸乙酯[J]. 石油化工, 1991, 20(5): 330 ~ 337
- [7] Ballantine J A, Davies M, Robert M, et al. Organic reaction catalyzed by sheet silicates: Ester production by the direct addition of carboxylic acids to alkenes[J]. J Mol Catal, 1984, 26(1): 57 ~ 77
- [8] Dockner T, Platz R. Carboxylates[P]. DE, 2511978A1. 1976-09-30
- [9] Nakashima K. Acetate esters[P]. JP, 5718373. 1982-11-12
- [10] Ballantine J A, Davies M, Purnell H, et al. Chemical conversions using sheet silicates: Facile ester synthesis by direct addition of acids to alkenes[J]. J Chem Soc Commun, 1981(1): 8 ~ 9
- [11] Takamiya N. Fatty acid esters[P]. JP, 74100016. 1974-09-20
- [12] Gruffaz M, Micaelli O. Catalytic preparation of ethyl acetate[P]. EP, 5680. 1979-11-28
- [13] Izumi Yusuke, Maekawa Junji, Suzuki Katsumi. Ethylesters of aliphatic carboxylic acids[P]. DE, 2842265. 1979-04-05
- [14] Inoue Kaoru, Iwasaki Masao, Matsui Kazuaki. Production of ethyl acetate[P]. JP, 05255185. 1993-10-05
- [15] 佐野健一, 铃木俊郎, 宫原邦明, 等. 低级脂肪酸酯的制备方法[P]. CN, 1099381. 1995-03-01
- [16] 阿特金斯 M P, 沙马 B. 酯合成[P]. CN, 1150585. 1997-05-28
- [17] Sano Kenichi, Nishiyama Masaaki, Suzuki Toshiro, et al. Process for preparation of lower fatty acid ester[P]. EP, 562139. 1993-09-29
- [18] Inoue Kaoru, Iwasaki Masao, Matsui Kazuaki. Production of ethyl acetate[P]. JP, 05112490. 1993-05-07
- [19] Sano Kenichi, Nishiyama Masaaki, Suzuki Toshiro, et al. Process for preparation of lower fatty acid ester[P]. US, 5189201. 1993-02-23
- [20] Pacynko W F, Froom S F T, Hodge S R. Ester synthesis[P]. WO, 0003967. 2001-10-11
- [21] Becker S J, Byrne G, Froom S F T, et al. Ester synthesis[P]. EP, 926126. 1999-06-30
- [22] Nishino Hiroshi, Sasaki Takaharu, Yamada Kenji. Production of ethyl acetate and apparatus for producing the same[P]. JP, 07017907. 1995-01-20
- [23] 贝克尔 S J, 伯恩 G, 弗鲁姆 S F T, et al. 酯合成[P]. CN, 1223999. 1999-07-28
- [24] Sharma B, Atkins M P. Ester synthesis[P]. EP, 757027. 1997-02-05
- [25] 弗鲁姆 S F T, 霍德格 S R, 沙尔马 B. 酯合成[P]. CN, 1232019. 1999-10-20
- [26] Sharma B, Froom S F T, Hodge S R. Ester synthesis[P]. EP, 936210. 1999-08-18
- [27] Higoshi T, Oguchi W, Kadowaki E, et al. Process for producing esters[P]. WO, 01030738. 2001-05-03
- [28] Smith W J, Froom S F T, Coker E N. Ester synthesis[P]. WO, 0003966. 2001-11-29
- [29] Nishino Hiroshi, Sasaki Takaharu, Myanari Takashige. Refining of ethyl acetate by extractive distillation[P]. JP, 6336455. 1994-12-06
- [30] 蔡天锡, 黄河, 刘金龙, 等. 杂多酸催化剂作用下丙烯与醋酸的加成酯化反应[J]. 催化学报 1988, 9(4): 404 ~ 410
- [22] 徐景上, 陈慧宗. 稀土固体超强酸催化合成羧基苯甲酸酯研究[J]. 江西师范大学学报, 2000, 24(4): 144 ~ 146
- [23] 林进, 刘华亭, 王兰芝. 稀土固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 制备及其催化酯化作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 77 ~ 19
- [24] 郭锡坤, 林绮纯, 林维明. 固体超强酸催化剂 $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ -HZSM-5 的制备及结构性能关系的研究[J]. 分子催化, 2000, 14(5): 369 ~ 372
- [25] Sommer J, Jost R. Carbenium and carbonium ions in liquid- and solid-superacid-catalyzed activation of small alkanes[J]. Pur Appl Chem, 2000, 72(12): 2309 ~ 2318
- [26] Reddy J S, Sayari A. Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach[J]. Catal Lett, 1996, 38: 219 ~ 223
- [27] Huang Y, Sachtler W M H. Preparation of mesostructured lamellar zirconia[J]. Chem Commun, 1977, 1: 181 ~ 184
- [28] Debra J M, Ronaald A K. Tailoring the pore size of mesoporous sulfated zirconia[J]. Microp Mesop Mater, 2000, 37: 281 ~ 289
- [29] 季山, 廖世军, 王乐夫. 具有 MSM-11 结构的分子筛型 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-ZSM-11}$ 超强酸的制备[J]. 分子催化, 2001, 15(3): 228 ~ 230
- [30] 廖长喜, 陈庆龄, 高滋. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超细粒子固体超强酸的研究[J]. 工业催化, 1997(4): 26 ~ 30
- [31] 林德娟, 沈水发, 潘海波, 等. 纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备和表征[J]. 无机化学学报, 2000, 16(5): 758 ~ 762

(上接第 17 页)