

# 合成乙酸乙酯的方法及其催化剂

傅锦坤 郑荣辉 曾金龙

(厦门大学化学化工学院、物理化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 从合成原料出发, 综述了制备乙酸乙酯的方法及其催化剂的研究进展, 着重介绍了以乙酸和乙醇为原料的固体酸催化剂及其液固相和气固相反应, 以乙醇为原料的一步法合成的混合氧化物催化剂及其气固相反应。

**关键词** 乙酸乙酯 乙酸 乙醇 催化剂

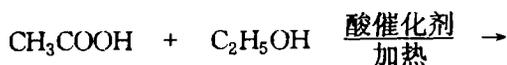
乙酸乙酯又称醋酸乙酯, 是具有广泛用途的化工产品, 主要用于合成水果味食用香精、油漆、喷漆, 还可用于制造人造革、人造丝、香料及医药等<sup>[1]</sup>, 作为基本有机合成原料, 通过氨解、与另一种醇的酯交换和与 Grignard 试剂反应, 可以合成乙酰胺、另一种醇的乙酸酯和三级醇<sup>[2]</sup>, 是一种用途广泛用量较大的典型羧酸酯产品, 因此, 乙酸乙酯的合成方法及其催化剂的研究一直被关注。

以浓硫酸(或其他无机强酸)为催化剂的液相反应已延用多年, 由于其带来的设备腐蚀、副反应多、后处理工序繁琐和环境污染等问题, 已逐渐被固体酸催化剂(酸性阳离子交换树脂、分子筛和固体超强酸)的液固相反应和气固相反应所代替。从使用的出发原料来看, 除了由乙酸和乙醇为原料的直接酯化法外, 也出现了由乙醛或乙醇为单一原料的一步合成法, 可以这样说, 合成方法的进步在很大程度上有赖于催化剂的开发。

本文从不同的原料出发来概述了乙酸乙酯的合成方法及其催化剂。

## 1 以乙酸和乙醇为原料的直接酯化法

乙酸和乙醇在酸催化剂存在下, 进行如下反应而得到乙酸乙酯:



传统以浓硫酸或其他无机强酸为催化剂的液相反应由于存在诸多弊病, 已被近年来相继开发的固体酸催化剂逐步取代, 作为固体酸催化剂可以是有机固体酸(如离子交换树脂), 或是无机固体酸(分子筛或浸润酸和杂多酸), 而且合成方法也由液相反应发展到液固相和气固相反应。

### 1.1 阳离子交换树脂催化剂

苯乙烯一二乙烯基苯共聚体经磺化后的强酸性阳离子交换脂, 高分子聚合物链上的  $-\text{SO}_3\text{H}$  基可离解出  $\text{H}^+$  离子, 其酸性相当于硫酸和  $\text{HCl}$  等无机酸, 直接用于乙酸和直链低级醇的酯化反应具有很高活性和几乎 100% 的选择性。Gimenz 等用凝胶性和大孔性的磺化苯乙烯一二乙烯基苯树脂(DVB)进行乙酸和乙醇气相酯化反应动力学的研究<sup>[3]</sup>。作者用大孔强酸性的阳离子交换树脂于乙酸与 2—5 碳直链醇类的酯化反应, 在酸/醇摩尔比为 1:1, 树脂用量为每摩尔乙酸 2.52g 和 2h 条件下, 95℃ 乙醇和乙酸酯化率 66.05%, 120℃ 下正丁醇和乙酸的酯化率 96.00%, 而成酯的选择性都是 100%<sup>[4]</sup>。

用  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{SnCl}_4$  等 Lewis 酸性物质处理树脂白粒或经磺化后的树脂的高分子载体催化剂, 具有固体超强酸的酸强度和很高的酯化活性<sup>[5,6]</sup>。作者用  $\text{SnCl}_4$  处理过的 H 型大孔强酸

性阳离子树脂为羧酸和醇类酯化的高分子载体催化剂, 乙酸和乙醇在酸/醇摩尔比为 1:1, 76~78℃ 下反应 1.5h, 酯化率为 73.08%, 选择性达 100%<sup>[7]</sup>, 比未经 Lewis 酸处理的树脂酯化活性高。

离子交换树脂作为酯化反应催化剂, 不但具有较高活性和 100% 选择性外, 而且还具有易于分离和反复使用的优点, 大大减轻设备腐蚀和环境污染。但也存在允许使用温度较低 (120℃ 以下), 一般只用于液固相反应而不适于气固相反应, 而且反应过程易被溶胀而失去原有的性能。

### 1.2 分子筛催化剂

1981 年 Гызаяева 等人就对乙酸与乙醇或异丙醇在 HY、H—菱沸石、H—丝光沸石和 ZSM—8 等沸石上进行了酯化反应研究<sup>[8]</sup>。张怀彬等人以 HZSM—5、HY、HZSM—12 及 HM 沸石为催化剂。在釜式和固定床反应器内进行了乙酸和乙醇的液固相和气固相反应<sup>[9]</sup>, 以 HZSM—5 活性最高, 在酸/醇摩尔比为 1.8:1, 100℃ 为起始温度的液固相反应中, 反应 9h 后乙醇的转化率只有 75%, 而在酸/醇摩尔比为 1:1, 空速 2h<sup>-1</sup>, 反应温度在 140℃ 以上的气固相反应中, 乙醇转化率达 90% 以上。经 1000h 连续运转, 催化剂经活化后活性保持不变。他们还观察了焙烧温度对 HZSM—5 酯化活性和选择性的影响, 并与不同焙烧温度的 HZSM—5 沸石吸附吡啶的红外光谱进行了关联<sup>[10]</sup>, 结果表明, 酯化反应既可以在 B 酸中心上进行, 也可以在 L 酸中心上进行, 而乙醇分子间脱水反应主要是在 B 酸中心进行。为了抑制副反应, 也有用磷改性的 HZSM—5 沸石分子筛用于合成乙酸乙酯<sup>[11]</sup>。发现在气固相酯化反应中, 最佳反应温度及一定温度下反应的转化率都与催化剂表面的弱酸中心数目有一定的对应关系。

分子筛具有较高的热稳定性, 允许在较高温度下使用, 既可用于液固相反应, 更适用于气固相反应, 而且气固相酯化反应的活性大大高于液固相反应, 且比釜式液固相反应工艺节约能耗 20% 左右<sup>[12]</sup>。其缺点是在较低温度下活

性不高, 而在较高温度下则产生乙醇的分子间脱水成醚。

### 1.3 固体超强酸催化剂

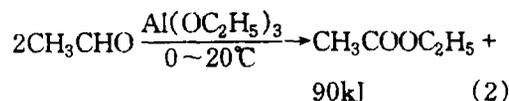
超强酸是指比 100% 硫酸更强的酸, 即哈密特酸性函数 H<sup>0</sup> 比 -11.93 更小的酸, 达 -12~20, 这是由一种 B 酸和一种 L 酸复合而成的新型酸, 由于 L 酸使酸残余部分溶剂化而具有超强酸性。下面介绍二种不含卤素的固体超强酸酯化催化剂。

一类为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 型浸润酸, 即用硫酸溶液处理 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 等金属氧化物制得。日野诚等用 575℃ 灼烧的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 于乙酸和乙醇合成乙酸乙酯, 60℃ 反应 24h, 按乙酸计算的酯得率达 93%<sup>[13]</sup>, 胡百华等对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 型固体超强酸用于一元酸酯的合成做了研究, 用 500℃ 灼烧的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 用于乙酸乙酯的合成, 在 140℃ 反应 1h, 转化率和选择性都在 90% 以上, 用硫酸溶液处理的 Nafion 树脂也显示很高的酯化活性<sup>[15]</sup>, 在反应温度为 125℃ 下乙酸乙酯收率达 96%。

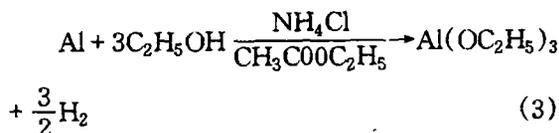
另一类为杂多酸超强酸。磷钨、硅钨和磷钼等杂多酸 (HPA) 用于均相催化酯化表现出优异的催化性能<sup>[16]</sup>, 便在催化剂回收和能耗较高方面仍存在一定问题。王新平等将杂多酸固载于活性炭上, 将 HPA/C 催化剂用于常压气固相合成乙酸乙酯<sup>[17]</sup>, 在酸/醇摩尔比为 1:1, 酸醇混合液空速 7h<sup>-1</sup>, 酯化率为 70%, 其活性比相同条件下的 HZSM—5 高 5%, 而大孔强酸性阳离子交换树脂, 酯化率仅为 3% 左右。杂多酸的固载化实现了均相反应的多相化, 是一种低温高效和高选择性的固体酸催化剂。

## 2 以乙醛为原料的乙醛法<sup>[1]</sup>

乙醛在乙醇铝催化剂存在下, 于 0~20℃ 下进行反应生成乙酸乙酯:



作为催化剂的乙醇铝是由乙酸乙酯为溶剂, 在少量氯化铵存在下由铝粉和无水乙醇反应而成:



生产工艺是将乙醛、乙醇铝催化剂及助催化剂连续送入反应器,反应液经闪蒸发器处理后,再经精馏塔蒸馏,得到纯度94%以上的工业用乙酸乙酯,以乙醛计,收率可达95—96%。

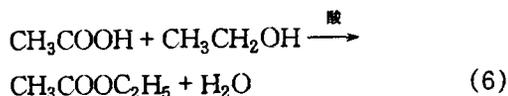
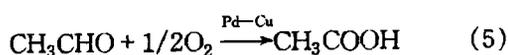
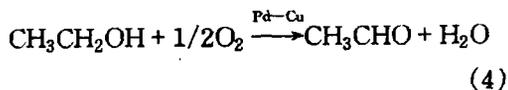
与硫酸为催化剂的直接酯化法相比较,乙醛法具有投资较低、能耗较少且对设备无特殊要求的优点,但也存在如下缺点,一是原料乙醛成本较高,二是催化剂制备技术难度较大且在水中易被水解,三是该反应为放热反应,要求温度较低的冰盐水冷却。因此乙醛法也逐渐被硫酸法以外的合成法所取代。

### 3 以乙醇为原料的一步法

从原料的来源和成本来看,以乙醇为出发原料比之以乙酸和乙醇或乙醛为出发原料的合成路线更加合理更加廉价。一步法按其反应机理可分为二种双功能催化剂体系。

#### 3.1 氧气参与反应的催化剂

1968年功刀泰硕等人报道了乙醇在Pd/C催化剂存在和O<sub>2</sub>参与下一步合成乙酸乙酯<sup>[8]</sup>,1994年伏再辉等报道了Pd—Cu/分子筛催化剂<sup>[19]</sup>,采用离子交换法将金属组分Pd和Cu附于HZSM—5上,当Cu为2.01%和Pd为0.5%时,使用前经H<sub>2</sub>预还原1h,在原料配比为N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:乙醇=1:1:0.12、反应温度150℃和空速3000h<sup>-1</sup>条件下,其活性和选择性分别为84.5%和71.2%,并且提出了氧化酯化机理,即



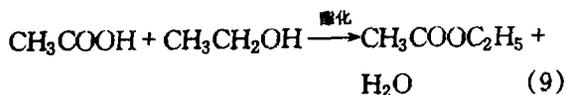
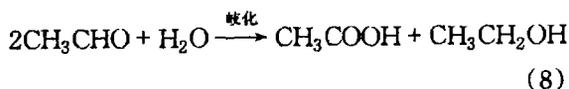
认为Pd是氧化反应活性中心的主组分,而分子筛酸性强弱则对酯化选择性有显著影响。

非Pd系的Mo—Sb二元氧化物催化剂在O<sub>2</sub>参与下,当乙醇:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1:3时,乙酸乙酯的收率达30%<sup>[20]</sup>,反应机理认为是乙醇脱氢为乙醛,乙醛再与氧气和乙醇反应生成乙酸乙酯,与前者不同之处是认为不生成乙酸中间产物。

#### 3.2 无氧气参与反应的催化剂

Elliott等报道的Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂<sup>[21]</sup>,可使乙醇、正丙醇和正丁醇转化为碳数为2n的酯,副产碳数为2n和2n-1的酮,乙醇用6.5MPa N<sub>2</sub>带入反应器,转化率80%,乙酸乙酯选择性19%,反应机理假设为醇脱氢为醛,再与醇反应脱氢为酯。

值得注意的是潘伟雄报道的Cu/ZnO/COO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合氧化物催化剂<sup>[22]</sup>,常压气固相反应以95%乙醇为原料,进料空速为1.5h<sup>-1</sup>,300℃下转化率79%,乙酸乙酯选择性为52%。在10NPa压力下,空速为10h<sup>-1</sup>,285℃下转化率36%,乙酸乙酯选择性达82%。用此催化剂并采用先进的后处理技术的整套工业装置在山东临沐化肥厂正式投产运行,单程转化率66%以上,单程选择性92%以上,产品纯度99%以上<sup>[23]</sup>。此催化剂也对甲醇、丙醇、丁醇和异戊醇合成相应的酯或混合酯具有很好的活性,同时提出了脱氢歧化酯化的反应机理,即



比之脱氢和酯化反应,第2步的歧化反应的活化能最高,为速度决定步骤。

作者用浸渍法制备的Cu/ZnO/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂<sup>[24]</sup>,在常压气固相反应中,乙醇液空速2.0h<sup>-1</sup>和300℃下,乙醇转化率85%,乙酸乙酯选择60%。

混合氧化物催化剂是具有酸碱双功能的催化剂,脱氢、歧化和酯化反应分别在碱中心、酸

碱中心和酸中心上进行,歧化反应所需的  $H_2O$  来自原料乙醇中的水份,酯化反应所产生的  $H_2O$  又可循环使用,是一种具有产率高、无腐蚀和原料成本低廉的合成路线,最具有发展和应用的前景。但也存在着由于催化剂表面性质的复杂性,除了目的产物乙酸乙酯外,还生成了醚、醛、酸和 4 碳以上的酯,因此要求后处理工序有更高的分离技术装置,所以,进一步调变催化剂性质以改善其催化性能,特别是选择性的提高乃是今后研究的课题。

#### 4 本省发展乙酸乙酯生产的初见

从市场需求来看,本省食用香精、油漆、喷漆、涂料、香料和医药均需大量的乙酸乙酯和其他羧酸酯,因此仅靠小作坊式的硫酸法合成是远远不能满足市场需求。而且大量的硫酸废料也带来环境污染问题。从原料来源来看,本省大小糖厂生产过程的废液中,尚有大量的乙醇成分亟待加以分离和利用,而永安维尼纶厂也可提供直接酯化法所需另一种原料醋酸。所以,就近期来说,可以利用目前研究比较成熟的固体酸催化剂,建立由乙酸和乙醇直接酯化合成乙酸乙酯的中小型生产装置,远期则建立以混合氧化物为催化剂的乙醇一步法合成乙酸乙酯的生产装置比较合理。

#### 参考文献

- 刘冲等编. 石油化工手册(三),北京:化学工业出版社, 1987, P259
- 邢其毅编. 有机化学(上册),北京:高等教育出版社,1957 年第 1 版, P149
- J. Gimenz et al., Appl. Catal., 1987;31(2), 221
- 郑荣辉,曾金龙. 精细石油化工, 1997(即将发表)
- 冉瑞成等. 应用化学, 1985;2(1), 29  
刘福安等. 催化学报, 1991;12(5), 394
- 冉瑞成等. 高等学校化学学报, 1986;7(3), 281
- 郑荣辉,曾金龙. 精细化工, 1996;13(6), 43
- Гуаева Т. В., ИДр. Примненные Цеозитов В Катализе, 2-явсес Конф., 1981, м238.
- 张怀彬等. 石油化工, 1986;15(8), 476
- 张怀彬等. 燃料化学学报, 1988;16(2), 156  
高等学校化学学报 1987;8(4), 347
- 雷依庆等. 石油化工, 1991;20(1), 32
- 廖世军等. 精细化工, 1994, 11(1), 42  
精细石油化工, 1991;(3), 12
- Hino M., et al., Chem. Lett., 1981(12)1671
- 胡百华等. 精细石油化工, 1989;(1), 32  
石油化工, 1990;19(1)6
- Olah G. A., et al., Synthesis, 1978;929
- 张晋芳等. 日用化学工业, 1991;(2), 49
- 王新平等. 精细石油化工, 1994;(2), 15
- 功刀泰项等. (日)工业化学杂志, 1968;71(9), 1517
- 伏再辉等. 催化学报, 1994;15(4), 262
- 王连驰. 天然气化工, 1988;13(4), 63
- Elliott D. J., et al., Catal., 1989;119(2), 359
- 潘伟雄. 石油化工, 1991;20(5), 330
- 潘伟雄等. 催化研究进展——第八届全国催化会议论文集, 1996 年 10 月, 厦门大学出版社, P829
- 郑荣辉,曾金龙. 厦门大学学报自然科学版, 1997(待刊出)

