



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 010 588 A1** 2006.05.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 010 588.2**

(22) Anmeldetag: **08.03.2005**

(43) Offenlegungstag: **24.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 67/54 (2006.01)**

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim**

(72) Erfinder:

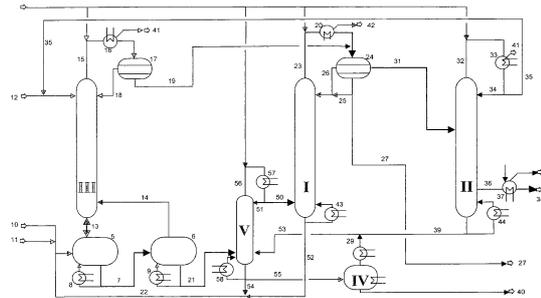
**Clymo, Anthony, Kuantan, Pahang, MY;
Diefenbacher, Armin, Dr., 76726 Germersheim, DE;
Friese, Thorsten, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Martan, Hans, Dr., 67227 Frankenthal, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanolen in homogener, flüssiger, lösungsmittelfreier Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators vorgeschlagen, wobei die (Meth)acrylsäure, das Alkanol und der saure Veresterungskatalysator einer Reaktionszone (5, 6) zugeführt werden, dass während einer Verweilzeit gebildete Wasser als Bestandteil eines Alkanol umfassenden Gemisches in einer der Reaktionszone (5, 6) aufgesetzten Rektifikationseinheit III rektifikativ abgetrennt wird, das hierbei anfallende Destillat in eine Alkanol enthaltende organische und eine Wasser enthaltende wässrige Phase aufgetrennt, die organische Phase in die Rektifikationseinheit III zurückgeführt und die wässrige Phase ausgeschleust wird, und dass aus der Reaktionszone (5, 6) ein Reaktionsgemisch (21) ausgetragen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- das aus der Reaktionszone (5, 6) ausgetragene Reaktionsgemisch (21) einer Katalysatorabtrennungseinheit V zugeführt und in der Katalysatorabtrennungseinheit V in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden und an saurem Veresterungskatalysator abgereicherten Kopfstrom (56) und einen den überwiegenden Teil des sauren Veresterungskatalysators enthaltenden und an Wasser abgereicherten Sumpfstrom (54) aufgetrennt und
- der den Alkylester der (Meth)acrylsäure ...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanolen in homogener flüssiger Lösungsmittelfreier Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators.

[0002] Der Begriff (Meth)acrylsäure bezeichnet vorliegend in bekannter Weise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

[0003] Alkylester der (Meth)acrylsäure sind allgemein bekannt und beispielsweise als Ausgangsmomere zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen von Bedeutungen, die beispielsweise als Klebstoffe Verwendung finden.

Stand der Technik

[0004] Verfahren zur Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisenden einwertigen Alkanolen in homogener flüssiger Phase, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart Protonen liefernder Katalysatoren sind bekannt und zum Beispiel in den DE-A 14 68 932, 22 26 829 und 22 52 334 beschrieben. Es handelt sich hierbei um typische Gleichgewichtsreaktionen, bei denen der Umsetzungsgrad der (Meth)acrylsäure und des jeweiligen Alkanols zum entsprechenden Ester durch die Gleichgewichtskonstante signifikant begrenzt ist. Dies hat zur Folge, dass für eine wirtschaftliche Verfahrensführung die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe vom gebildeten Ester abgetrennt und in die Reaktionszone zurückgeführt werden müssen. Als besonders schwierig erweist sich dabei in der Regel die Abtrennung des gebildeten Esters von nicht umgesetzter (Meth)acrylsäure, da deren Siedepunkte meist vergleichsweise eng zusammenliegen. Es wurden daher bereits verschiedene Maßnahmen zur Erhöhung des Umsatzes der (Meth)acrylsäure zu den entsprechenden Estern vorgeschlagen, wie zum Beispiel die Anwendung eines erhöhten molaren Überschusses an Alkanol gegenüber der (Meth)acrylsäure, die Entfernung des Reaktionswassers mittels eines geeigneten Azeotrop bildenden organischen Schlepptittels oder die Extraktion des gebildeten Esters mit einem geeigneten Lösungsmittel während der Reaktion. Diese Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass ein großer Überschuss an Alkanol zurückgewonnen bzw. das Schlepptittel oder das Extraktionsmittel isoliert werden müssen. Ein erhöhter Alkanolüberschuss verstärkt zudem die Bildung von dessen Dialkylether als Nebenprodukt.

[0005] Die GB-1017522 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von n-Butylacrylat. Als Veresterungsbe-

dingungen empfiehlt die GB-101722 dabei ein molares Verhältnis von Ausgangsalkanol zur Ausgangssäure von 2,3 bis 5, sowie einen auf die Gesamtmasse der Reaktanden bezogenen Gehalt an katalytisch wirksamer Schwefel- oder organischer Sulfonsäure von 0,5 bis 5 Gew.-%. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist der erforderliche erhöhte Überschuss an Ausgangsalkanol, der die Bildung an unerwünschtem Dialkylether fördert, sowie die unter vorgenannten Bedingungen nicht voll befriedigende Ausbeute an n-Butylacrylat bezogen auf die eingesetzte Menge an Acrylsäure.

[0006] Aus der DE-B 25 52 987 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der Acrylsäure durch Umsetzung von Acrylsäure und 1 bis 4 C-Atome aufweisenden einwertigen Alkanolen in homogener, flüssiger, an Lösungsmittel freier Phase im Molverhältnis von 1 (Alkanol) : 1 (Acrylsäure) bis 2 (Alkanol) : 1 (Acrylsäure) bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Schwefel- oder organischer Sulfonsäure als Katalysator bekannt, bei dem man die Acrylsäure, das Alkanol und den Säurekatalysator kontinuierlich einer Reaktionszone zuführt, während einer Verweilzeit von einigen Stunden den gebildeten Acrylsäurealkylester als Bestandteil wenigstens eines neben dem Acrylsäurealkylester als weiteren Bestandteil aus Wasser oder Wasser und Ausgangsalkohol bestehenden wässrigen Azeotrops über Kopf einer der Reaktionszone aufgesetzten, einen Kopfdruck von 0,1 bis 1 atm aufweisenden, Rektifikationskolonne rektifikativ abtrennt, das anfallende Destillat I in eine den gebildeten Acrylsäureester enthaltende organische und in eine wässrige Phase aufteilt, einen Teil der organischen Phase zum Zwecke der Erzeugung einer erhöhten Trennwirkung sowie gegebenenfalls einen Teil der wässrigen Phase zur Aufrechterhaltung der Zusammensetzung des wässrigen Azeotrops über Kopf der Rektifikationszone zurückführt, aus der überschüssigen organischen Phase den Alkylester in an sich bekannter Weise abtrennt und einen Teil des Reaktionsgemisches aus der Reaktionszone austrägt, von Hochsiedern destillativ befreit und das dabei anfallende Destillat II in die Reaktionszone zurückführt.

[0007] Vorrangige Zielsetzung der DE-B 25 52 987 ist die Vermeidung unerwünschter Etherbildung aus Ausgangsalkanol. Nachteilig an der Verfahrensweise der DE-B 25 52 987 ist jedoch, dass trotz destillativer Behandlung des Austrags aus dem Reaktionsgemisch und Rückführung des dabei anfallenden Destillats in die Reaktionszone die Ausbeute an Alkylacrylat, bezogen auf eingesetzte Acrylsäure, nicht zu befriedigen vermag. Auch die erreichte Verringerung der Dialkylether-Nebenproduktbildung kann nicht voll befriedigen. Ferner vermag auch die in den Ausführungsbeispielen erforderliche Verweilzeit nicht zu befriedigen. Dies gilt auch für die Raum-Zeit-Ausbeute. Es wird angenommen, dass dies auf der geringen

Konzentration an saurem Veresterungskatalysator beruht.

[0008] Es ist daher bereits vorgeschlagen worden (EP-A 0 733 617), das entsprechende Veresterungsverfahren im Beisein erhöhter Konzentrationen an saurem Veresterungskatalysator durchzuführen, was die Rückspaltung von bei der Veresterung als weitere Nebenprodukte gebildeten Oxyestern fördert und damit bei gegebener Verweilzeit die auf eingesetzte (Meth)acrylsäure bezogene Ausbeute an Ester erhöht.

[0009] Weiterhin ist bereits vorgeschlagen worden (DE-A 195 36 178), bei gleichzeitig hoher Ausbeute an Ester eine weitere Absenkung der Dialkylethermenge dadurch zu erreichen, dass die Reaktionszone aus einer Kaskade von mindestens zwei hintereinander geschalteten, vorzugsweise kontinuierlich betriebenen, Reaktionsbereichen besteht, und der flüssige Austragstrom eines Reaktionsbereichs den Zulaufstrom des nachfolgenden Reaktionsbereichs bildet.

[0010] In DE-A 196 04 252 wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure vorgeschlagen, bei dem der gebildete Alkylester der (Meth)acrylsäure als Bestandteil eines Azeotrops mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch der Veresterung über Kopf eine Rektifikationskolonne abgetrennt und über Sumpf der Säureveresterungskatalysator und das Edukt (Meth)acrylsäure abgezogen werden.

Aufgabenstellung

[0011] Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure zur Verfügung zu stellen, bei dem der gebildete Alkylester der (Meth)acrylsäure als Bestandteil eines Azeotrops mit Wasser abgetrennt wird, bei dem das Korrosionspotential im Sumpf der Kolonne, in der der Acrylester der (Meth)acrylsäure als Azeotrop abgetrennt wird, deutlich reduziert ist.

[0012] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanolen in homogener, flüssiger, lösungsmittelfreier Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators gelöst, wobei die (Meth)acrylsäure, das Alkanol und der saure Veresterungskatalysator einer Reaktionszone zugeführt werden, dass während einer Verweilzeit gebildete Wasser als Bestandteil eines Alkanol umfassenden Gemisches in einer der Reaktionszone aufgesetzten Rektifikationseinheit III rektifikativ abgetrennt wird, das hierbei anfallende Destillat in eine Alkanol enthal-

tende organische und eine Wasser enthaltende wässrige Phase aufgetrennt, die organische Phase in die Rektifikationseinheit III zurückgeführt und die wässrige Phase ausgeschleust wird, und das aus der Reaktionszone ein Reaktionsgemisch ausgetragen wird, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass

- das aus der Reaktionszone ausgetragene Reaktionsgemisch einer Katalysatorabtrennungseinheit V zugeführt und in der Katalysatorabtrennungseinheit V in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden und an saurem Veresterungskatalysator abgereicherten Kopfstrom und einen überwiegenden Teil des sauren Veresterungskatalysators enthaltenden und an Wasser abgereicherten Sumpfstrom aufgetrennt und dass

- der den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltende Kopfstrom in eine Rektifikationseinheit I eingeleitet und unter Zusatz von Wasser in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden Kopfstrom und einen Sumpfstrom aufgetrennt wird.

[0013] Es wurde gefunden, dass es möglich ist, das Korrosionspotential im Sumpf der Rektifikationseinheit I sowie der Rückstandsspalteinheit IV deutlich abzusenken, indem das aus der Reaktionszone ausgetragene Reaktionsgemisch in einen ersten Strom aufgetrennt wird (den Kopfstrom einer Katalysatorabtrennungseinheit V), dessen Gehalt an saurem Veresterungskatalysator gegenüber dem aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisch abgereichert ist sowie einen zweiten Strom (als Sumpfstrom einer Katalysatorabtrennungseinheit V), dessen Wassergehalt gegenüber dem aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisch abgereichert ist.

[0014] Als abgereichert wird vorliegend verstanden, dass die jeweiligen Ströme einen gegenüber dem aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisch erniedrigten Anteil an saurem Veresterungskatalysator bzw. an Wasser aufweisen.

[0015] Es ist vorteilhaft, den jeweiligen Gehalt an saurem Veresterungskatalysator bzw. Wasser auf weniger als 1000 ppm, insbesondere auf weniger als 500 ppm abzureichern.

[0016] Die Verfahrensstufe der Veresterung kann in jeder bekannten Ausführungsform ausgeführt werden, bei der kontinuierlich Alkylester der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanolen in homogener flüssiger lösungsmittelfreier Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators durchgeführt wird, wobei die (Meth)acrylsäure, das Alkanol und der saure Veresterungskatalysator einer Reaktionszone zugeführt werden, das während einer Verweilzeit gebildete

Wasser als Bestandteil eines Alkanol umfassenden Gemisches in einer der Reaktionszone aufgesetzten Rektifikationseinheit rektifikativ abgetrennt, das hierbei anfallende Destillat in eine Alkanol enthaltende organische und eine Wasser enthaltende wässrige Phase aufgetrennt, die organische Phase in die Rektifikationseinheit zurückgeführt und die wässrige Phase ausgeschleust wird.

[0017] Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE-A 196 04 252 beschrieben.

[0018] Hiernach wird die Veresterung vorteilhaft bei vermindertem Druck zur Entfernung des Reaktionswassers betrieben und ist von der eher nachfolgenden Abtrennung des (Meth)acrylsäurealkylesters räumlich und doch regeltechnisch getrennt. Veresterung und nachfolgende Abtrennung des (Meth)acrylsäurealkylester in der Rektifikationszone sind daher sehr flexibel einstellbar. Wasser, das zur azeotropen Entfernung des (Meth)acrylsäurealkylesters in die zweite Rektifikationszone geleitet wird, beeinflusst daher die Veresterung nur geringfügig.

[0019] Die Reaktionszone besteht aus einem oder mehreren Reaktionsbereichen. Bei der Ausführungsform der Erfindung mit mehreren Reaktionsbereichen ist es vorteilhaft, diese zu kaskadieren. Der flüssige Austragsstrom eines Reaktionsbereiches bildet dabei den Zulauf des nachfolgenden Reaktionsbereiches. Dies kann mit Hilfe eines Überlaufes geschehen. Für den Fall, dass es sich bei den einzelnen Reaktionsbereichen um voneinander getrennte Apparate handelt, ist deren Anzahl unter Berücksichtigung der Investitionskosten größer oder gleich 2 und kleiner oder gleich 4. Wird mehr als ein Reaktionsbereich innerhalb ein und desselben Reaktors geschaffen (z.B. durch den Einsatz von Trennblechen), so kann die Anzahl der Reaktionsbereiche auch größer 4 sein. Im Falle von mehreren Reaktionsbereichen werden die Brüden der Reaktionsbereiche einer gemeinsamen Rektifikationskolonne zugeführt, deren flüssiger Ablauf vorteilhafterweise in den ersten Reaktionsbereich gelangt. Das Destillat wird nach der Kondensation in zwei Phasen, eine organische, weitgehend aus Ausgangsalkanol bestehend, und eine wässrige Phase, weitgehend aus Wasser bestehend, geteilt und die organische Phase wird im Wesentlichen vollständig, besonders bevorzugt vollständig, zurück zur Rektifikationseinheit III geleitet.

[0020] Die Temperatur des Reaktionsgemisches in den verschiedenen Reaktionsbereichen entspricht normalerweise der dem eingestellten Druck, vorzugsweise 0,1 bis 1 atm, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 atm, entsprechenden Siedetemperatur des jeweiligen Reaktionsgemisches. D.h. sie nimmt normalerweise längs der Kaskade (im Falle von mehreren Reaktionsbereichen) bis hin zum Sumpf der Rektifikationseinheit I zu.

[0021] Die Trennung von Veresterungsreaktion und destillative Abtrennung des Alkylesters der (Meth)acrylsäure erlaubt mildere Reaktionsbedingungen. Die Reaktion kann in allen Reaktionsbereichen bei einem Druck von 100 mbar bis Atmosphärendruck, vorzugsweise bei 200 bis 700, besonders bevorzugt bei 300 bis 450 mbar Kopfdruck (Wasserabtrennkolonne) und einer Temperatur von 90°C bis 115°C betrieben werden. Der Druck kann dabei in allen Reaktionsbereichen gleich sein. Die Rektifikationseinheit I wird bevorzugt bei Normaldruck und bei $\geq 100^\circ\text{C}$ und $\leq 130^\circ\text{C}$ betrieben. Die Temperatur in der der Reaktionszone nachgeschalteten Rektifikationseinheiten sollte 135°C nicht überschreiten, um unerwünschte Polymerisationen als Nebenreaktion zu unterdrücken.

[0022] Der saure Veresterungskatalysator ist bevorzugt eine organische Sulfonsäure, besonders bevorzugt Paratoluolsulfonsäure.

[0023] Gemäß einer vorteilhaften Ausbildung der Erfindung beträgt der Gehalt an saurem Veresterungskatalysator im ersten Reaktionsbereich, bezogen auf das darin enthaltene Reaktionsgemisch 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 6 Gew.-% para-Toluolsulfonsäure oder einer dazu äquimolaren Menge an organischer Sulfonsäure und/oder Schwefelsäure. Die Gesamtverweilzeit der Reaktanden in der Reaktionszone beträgt in der Regel 0,25 bis 15 Stunden, vorzugsweise 1 bis 7 h, besonders bevorzugt 2 bis 5 h. Im Sumpf der Rektifikationseinheit I beträgt sie vorzugsweise 0,2 bis 5 Stunden.

[0024] Erfindungsgemäß wird das aus der Reaktionszone ausgetragene Reaktionsgemisch vor der rektifikativen Abtrennung des Alkylesters der (Meth)acrylsäure hieraus zunächst einer Katalysatorabtrennungseinheit V zugeführt, worin der saure Veresterungskatalysator abgetrennt wird.

[0025] Die Katalysatorabtrennungseinheit V kann ein- oder mehrstufig ausgeführt sein. Bevorzugt kann es sich hierbei um einen einfachen Verdampfer handeln. Bevorzugte Ausführungsformen des Verdampfers sind Fallfilm-, Dünnsfilm- oder Wischfilm-Verdampfer.

[0026] Die Katalysatorabtrennungseinheit V kann auch eine Kolonne üblicher Bauart mit Umlaufverdampfer sein, der innerhalb einer Kolonne oder auch hiervon getrennt angeordnet sein kann und bevorzugt auch mit Kondensator am Kolonnenkopf. Hierbei kann es sich um eine Kolonne ohne trennwirksame Einbauten (also einen Behälter), mit einem oder mehreren Tropfenabscheidern, oder aber auch um eine Kolonne mit üblichen trennwirksamen Einbauten, insbesondere Böden, Schüttungen oder Packungen handeln. Der Zulauf in die Kolonne erfolgt bevor-

zugt im Sumpfbereich.

[0027] Vorteilhaft wird ein Kondensator am Kolonnenkopf vorgesehen, und ein Teil des Kondensats hieraus als Rücklauf auf die Kolonne zurückgeführt. Der Rücklauf dient der Benetzung der Kolonnenwandung bzw. des Demisters zur Absenkung der Polymerisationsneigung.

[0028] Bei Vorhandensein trennwirksamer Einbauten dient der Rücklauf zusätzlich zur Steigerung der Trennleistung.

[0029] Der Kopfdruck in der Katalysatorabtrennungseinheit wird bevorzugt so gewählt, dass die Temperatur des aus der Katalysatorabtrennungseinheit abgezogenen Sumpfstromes insbesondere 115°C nicht überschreitet.

[0030] Vorteilhaft wird aus der Katalysatorabtrennungseinheit eine Teilmenge, die zwischen 20 und 95 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 35 und 55 Gew.-% der derselben zugeführten Menge entspricht, in die Reaktionszone recyclet.

[0031] In der Katalysatorabtrennungseinheit V erfolgt aufgrund des erhöhten Katalysatorgehaltes eine Teilspaltung der in der Veresterung geringen Mengen gebildeten Oxyester, in der Hauptsache Alkoxyester und (Meth)acryloxyester der (Meth)acrylsäure.

[0032] Ein weiterer Teil der Sumpfflüssigkeit aus der Katalysatorabtrennungseinheit V wird zwecks Ausschleusung von Hochsiedern, vorzugsweise kontinuierlich, einer Rückstandsspalteinheit IV zugeführt, in der die durch Spaltung gebildeten Leichtsieder von den Hochsiedern (gebildete Oligomere und Polymere) vorzugsweise einstufig und diskontinuierlich, abgetrennt werden. Diese Leichtsieder sind im Wesentlichen Alkyl(meth)acrylat, Ausgangsalkanol und (Meth)acrylsäure. Sie werden zwecks Ausbeuteerhöhung in die Katalysatorabtrennungseinheit V recyclet. In der Rückstandsspalteinheit IV wird ebenfalls ein Teil der Oxyester gespalten, so dass die Verluste an Wertprodukt sehr niedrig gehalten werden können.

[0033] Um den Anteil an Hochsiedern nicht spaltbaren Nebenprodukten zu begrenzen, genügt es, aus der Rückstandsspalteinheit IV eine Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zulaufmenge an Edukten zur Reaktionszone, in die Rückstandsspalteinheit IV auszuschleusen. Die Menge an aus dieser Rückstandsspalteinheit IV ausgeschlossenen Hochsiedern beträgt 3 bis 30 Gew.-%, in der Regel 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf den derselben zugeführten Strom. Die Gesamtverluste bezogen auf das Wertprodukt Alkylacrylat belaufen sich auf weniger als 1,5 %.

[0034] Entsprechend der aus der Rückstandsspalteinheit IV in der ausgeschlossenen Hochsiedermenge enthaltenden Katalysatormenge wird in den ersten Reaktionsbereich, vorzugsweise kontinuierlich, Frisch-Katalysator ergänzt. Es führt zu einem stationären Zustand der erforderlichen Konzentration an saurem Veresterungskatalysator in der Reaktionszone sowie in der Katalysatorabtrennungseinheit V. Durch die Kreisführung wird eine Katalysatoraufbereitung überflüssig und der Bedarf an frischem Katalysator wird reduziert. Unter Ausschleusung ist auch der Prozessstabilisator betroffen, so dass sich dessen Gehalt auf einen stationären Wert einpendelt.

[0035] Der Kopfstrom aus der Katalysatorabtrennungseinheit V kann unmittelbar oder nach Kondensation in einem Kondensator, vollständig oder als Teilstrom hiervon, wobei der verbleibende Teilstrom als Rücklauf auf die Katalysatorabtrennungseinheit V wieder aufgegeben wird, eine Rektifikationseinheit I zugeführt und dort unter Zusatz von Wasser in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden Kopfstrom und einen zum Strom aufgetrennt werden.

[0036] Die Rektifikationseinheit I, in der der Zielester unter Zusatz von Wasser als Bestandteil eines Azeotrops abgezogen wird, kann wie aus dem Stand der Technik, insbesondere DE-A 196 04 252, bekannt, betrieben werden. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Stand der Technik besteht jedoch darin, dass der Sumpf der als Rektifikationseinheit I eingesetzten Kolonnen deutlich weniger Korrosionspotential gegenüber bekannten Verfahren auftritt, da der saure Veresterungskatalysator zuvor weitgehend oder vollständig abgetrennt ist. Die entsprechenden Apparate können daher aus wesentlich kostengünstigeren Werkstoffen als bislang gebildet sein, die deutlich weniger korrosionsresistent sein müssen, nicht jedoch aus den bislang üblichen teuren Speziallegierungen.

[0037] Der aus der Rektifikationseinheit I abgezogene Kopfstrom wird bevorzugt in einem Kondensator kondensiert, das Kondensat in einem Phasenscheider in eine organische Phase und eine wässrige Phase aufgetrennt, wobei die wässrige Phase teilweise als Rücklauf wieder auf die Rektifikationseinheit I aufgegeben und im übrigen ausgeschleust und die organische Phase einer weiteren Rektifikationseinheit II zugeführt und in diese in einen den reinen Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden Seitenstrom, einen das Alkanol enthaltenden Kopfstrom und einen Sumpfstrom aufgetrennt wird.

[0038] Die organische Phase des Kopfstroms der Rektifikationseinheit I enthält den Zielester als Hauptkomponente und daneben Alkanol und Wasser. (Meth)acrylsäure und Alkoxyalkylester der (Meth)acrylsäure gelangen durch eine geeignete Einstellung der Betriebsparameter in der Rektifikations-

einheit I nicht in das Kopfprodukt und bedürfen keiner weiteren Abtrennung.

[0039] Nachgeschaltete Rektifikationseinheit II (Alkanol/Zielester-Abtrennung) wird bevorzugt derart betrieben, dass im oberen Ende derselben als Kopfprodukt Alkanol mit geringen Anteilen Wasser und Alkylacrylat entnommen wird, das zurück in die Reaktionszone geleitet wird und dass am unteren Ende reiner Zielester entnommen wird.

[0040] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Alkanol/Zielester-Abtrennung besteht darin, dass der Reinerster am unteren Ende der Rektifikationskolonne II oberhalb des Verdampfers, zwischen Verdampfer und fünftem Boden, am geeignetsten oberhalb des Verdampfers als dampfförmiger Seitenabzug entnommen wird. Dieser Gasstrom wird kondensiert und in bekannter Weise mit Lagestabilisator, beispielsweise Hydrokinonmonomethylether, umstabilisiert. Dem Verdampfer der Rektifikationseinheit II wird zur Vermeidung der Aufpegelung von Hochsiedern kontinuierlich ein Teilstrom, in der Regel zwischen 1 und 20 %, insbesondere zwischen 1 und 5 % der Zulaufmenge zur Rektifikationseinheit II entnommen und in die Katalysatorabtrennungseinheit V und/oder in die Rektifikationseinheit I recycliert.

[0041] Vorteilhaft wird das Kopfprodukt der Rektifikationseinheit II in den oberen Teil der der Reaktionszone aufgesetzten Rektifikationskolonne III zurückgeführt, um darin enthaltendes Wasser nicht in die Reaktionsmischung gelangen zu lassen.

[0042] Bevorzugt wird auf die Rektifikationseinheit I, II und III sowie auf die Katalysatorabtrennungseinheit V jeweils über Kopf stabilisatorhaltige Lösung aufgegeben. Hierfür werden übliche Stabilisatoren (Polymerisationsinhibitoren) eingesetzt, in der Regel, bezogen auf die Menge der α , β -monoethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 0,1 Gew.-%. Stabilisatoren kommen beispielsweise phenolische Verbindungen in Frage wie Hydrokinon, Hydrokinonmonomethylether, aber auch para-Benzokinin, Phenothiazin, Methylen blau und/oder Luft.

[0043] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von n-Butylacrylat angewendet.

[0044] Die in der erfindungsgemäß aus der von der Reaktionszone räumlich getrennten Rektifikationseinheit I entstehenden Dämpfe werden, wie bereits beschrieben, einer Rektifikationszone zugeführt. Hinsichtlich des aus dieser über Kopf abgetrennten, den Zielester enthaltenden, Gemisches lassen sich im Wesentlichen zwei Fallgestaltungen unterscheiden. Handelt es sich um ein Heteroazeotrop, wie zum Beispiel im Fall der Herstellung von n-Butylacrylat, scheidet sich das Azeotrop nach seiner Kondensati-

on von selbst in eine wässrige und in eine organische Phase. Die wässrige Phase besteht normalerweise hauptsächlich aus Wasser und etwas Alkanol, die organische Phase besteht in der Regel im Wesentlichen aus dem gebildeten Ester und Alkanol. Zur Einstellung der rektifikativen Trennwirkung führt man einen entsprechenden Teil der organischen Phase über Kopf der Rektifikationszone zurück.

[0045] Zur Aufrechterhaltung der Zusammensetzung des wässrigen Azeotrops führt man einen entsprechenden Teil der wässrigen Phase in die Rektifikationszone I zurück, vorzugsweise ebenfalls über Kopf der aufgesetzten Rektifikationskolonne. Aus dem nicht zurückgeführten Anteil der wässrigen Phase lässt sich enthaltenes Alkanol zum Beispiel durch Strippen (zum Beispiel mit Luft oder Wasserdampf) abtrennen und in die Reaktionszone zurückführen. Zweckmäßigerweise erfolgt die Rückführung auf direktem Weg. Das dabei anfallende im wesentlichen reine Wasser wird ausgetragen.

[0046] Handelt es sich bei dem im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich über Kopf einer Rektifikationszone abgetrennten, den Zielester enthaltenden, wässrigen Azeotrop um kein Heteroazeotrop, so scheidet sich dieses nach seiner Kondensation nicht von selbst in eine wässrige und in eine organische Phase. Dies Auftrennung kann jedoch in einfacher Weise zum Beispiel dadurch erzielt werden, dass man das im Azeotrop enthaltene Alkanol mittels Wasser extrahiert und das dabei anfallende Wasser/Alkanol-Gemisch rektifikativ auftrennt. Das Alkanol wird zweckmäßigerweise in die Reaktionszone zurückgeführt, vorzugsweise über Kopf der aufgesetzten Rektifikationszone.

[0047] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform bei Vorliegen eines Heteroazeotrops besteht darin, die aus der am Kopf der Reaktionszone aufgesetzten Rektifikationskolonne III anfallende überschüssige wässrige Phase (Reaktionswasser aus der Veresterung) zum Kopfprodukt der Rektifikationszone I zu leiten. Die wässrige Phase dieses Heteroazeotrops nimmt weniger Alkanol nach der Entmischung der Phasen aufgrund des hohen Gehalts an (Meth)acrylsäurealkylester und des geringeren Alkanolgehalts in der organischen Phase auf. Aus dieser am Kopf der Rektifikationseinheit I erhaltenen Wasserphase kann das überschüssige Reaktionswasser, das zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, im Durchschnitt 2,5 Gew.-% Alkanol enthält, ausgeschleust werden. In der Regel kann eine Stripfung des Alkanols als weiterer Verfahrensschritt entfallen.

[0048] Üblicherweise enthält das aus der Rektifikationseinheit I abgezogene Azeotrop, bei richtiger Einstellung der rektifikativen Trennwirkung, keine Ausgangssäure. Sollte letzteres jedoch nicht der Fall sein, lässt sich diese extraktiv mittels Wasser oder ei-

ner alkalischen Lösung abtrennen und das Extrakt gegebenenfalls anschließend in an sich bekannter Weise aufarbeiten.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das Korrosionspotential im Sumpf der Rektifikationseinheit I und der Rückstandsspalteinheit IV gegenüber bekannten Verfahren deutlich reduziert ist. Daher können die entsprechenden Apparate aus wesentlich kostengünstigeren Werkstoffen gebildet sein und die Investitionskosten für das Verfahren verringern sich entsprechend.

Ausführungsbeispiel

[0050] Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung und eines Ausführungsbeispiels näher verdeutlicht.

[0051] [Fig. 1](#) zeigt die schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Anlage.

[0052] Mit römischen Ziffern I bis III werden Rektifikationseinheiten, mit IV die Rückstandsspalteinheit und mit V die Katalysatorabtrennungseinheit bezeichnet.

[0053] Arabische Ziffern dienen sowohl als Bezeichnung von Stoffströmen also zur Bezeichnung von Apparaten.

[0054] Die in der Zeichnung dargestellte Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Herstellung von n-Butylacrylat hat drei Rektifikationskolonnen I bis III sowie zwei einstufige Destillationseinheiten, d.h. die Rückstandsspalteinheit IV und die Katalysatorabtrennungseinheit V. Sie ist außerdem mit zwei Veresterungsreaktoren **5** und **6** versehen, die über eine Leitung **7** hintereinander geschaltet sind und so eine Reaktionskaskade bilden. An die Veresterungsreaktoren **5** und **6** sind Umlaufverdampfer **8** und **9** angeschlossen. **10** bezeichnet die Zuleitung von Acrylsäure, **11** von Paratoluolsulfonsäure und **12** die Zuleitung von n-Butanol.

[0055] Die aus den Reaktoren **5** und **6** aufsteigenden Dämpfe werden über Leitungen **13** und **14** die Rektifikationseinheit III eingeleitet. Das Kopfprodukt **15** aus der Rektifikationseinheit III wird in einem Kondensator **16** kondensiert und in einem Abscheider **17** eine organische Phase **18**, enthaltend Butanol, Butylacrylat, Wasser und Butylacetat und eine wässrige Phase, enthaltend Butanol, Butylacrylat und Butylacetat, aufgetrennt. Die organische Phase **18** wird vollständig auf den Kopf der Rektifikationseinheit III zurückgeführt.

[0056] Der aus dem zweiten Veresterungsreaktor **6**

flüssig ablaufende Rohester wird über Leitung **21** der Katalysatorabtrennungsstufe V zugeführt. Diese ist eine einstufige Destillationseinheit mit einem außenliegenden Verdampfer **58** und einem Kondensator am Kolonnenkopf, **57**. Der im Kondensator **57** kondensierte Kopfstrom wird teilweise als Rücklauf (Strom **51**) wieder auf die Katalysatorabtrennungsstufe V aufgegeben und im Übrigen als Strom **50** der Rektifikationseinheit I, im unteren Bereich derselben, zugeführt.

[0057] Der Sumpfstrom **54** aus der Katalysatorabtrennungseinheit V wird teilweise wieder in die Veresterungsstufe, und zwar den ersten Veresterungsreaktor V und im Übrigen in eine Rückstandsspalteinheit IV weitergeleitet.

[0058] In der Rückstandsspalteinheit IV wird ein Hochsiederstrom **40** ausgeschleust und ein Kopfstrom gewonnen, der kondensiert wird und teilweise in die Katalysatorabtrennungseinheit V sowie teilweise in die Rektifikationsstufe II weitergeleitet.

[0059] Die Rektifikationsstufe I ist mit einem Sumpfverdampfer **43** und einem Kondensator **20** am Kolonnenkopf ausgestattet. Der Sumpfstrom **52** aus der Rektifikationseinheit I wird in die Veresterungsstufe, und zwar den ersten Veresterungsreaktor **5**, zurückgeführt. Der Kopfstrom **23** wird in einem Kondensator **22** am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom **42** ausgeschleust und im Übrigen in einem Phasenscheider **24** in einen wässrigen Strom **26** aufgetrennt, der teilweise wieder auf die Rektifikationsstufe I aufgegeben und im Übrigen als Strom **27** ausgeschleust wird. Die organische Phase **31** aus dem Phasenscheider **24** wird in die Rektifikationsstufe II eingeleitet, die ebenfalls mit einem Sumpfverdampfer **44** und einem Kondensator **33** am Kolonnenkopf ausgestattet ist. Der Kopfstrom **32** aus der Rektifikationsstufe II wird im Kondensator **33** kondensiert, teilweise als Strom **41** ausgeschleust und im Übrigen als Rücklauf **34** wieder auf die Rektifikationsstufe II aufgegeben.

[0060] Aus der Rektifikationsstufe II wird ein Seitenstrom **36** abgezogen, in einem Kondensator **37** kondensiert und als reiner Zielester (Strom **38**) abgezogen.

Ausführungsbeispiel

[0061] In einer Anlage entsprechend der schematischen Darstellung in [Fig. 1](#) wurden in eine Katalysatorabtrennungseinheit V, die als einstufige Destillationseinheit ausgebildet war, mit einem Verdampfer **58** und einem Kondensator **57** 2,7 kg/h eines Stromes mit 0,2 Gew.-% Wasser, 4 Gew.-% Butanol, 4 Gew.-% Acrylsäure, 5 Gew.-% Paratoluolsulfonsäure, 78 Gew.-% n-Butylacrylat, ca. 8 Gew.-% schwersiedende Oxyester-Verbindungen sowie Leichtsiedern, insbesondere Butylacetat, dem Verdampfer **58** als

Strom **21** bei 105°C und 380 mbar zugeführt.

[0062] Der Verdampfer **58** wurde 160 mbar betrieben.

[0063] Es wurden 2,2 kg/h Brüdenstrom **56** erzeugt, im Kondensator **57** mit Phenothiazin stabilisiert und kondensiert. Ein kleiner Teil des Kondensats (**51**) wurde zur Benetzung zurückgefahren. Der Destillatstrom **50** enthielt 0,8 Gew.-% Wasser, 3,2 Gew.-% Butanol, 2,8 Gew.-% Acrylsäure, 160 Gew.-ppm Paratoluolsulfonsäure, 88 Gew.-% n-Butylacrylat, ca. 3,5 Gew.-% Hochsieder, insbesondere Oxyester, sowie Leichtsieder.

[0064] Im Sumpfstrom **54** aus der Katalysatorabtrennungseinheit V waren nur noch 180 Gew.ppm Wasser enthalten, bei ca. 10 Gew.% Paratoluolsulfonsäure. Damit ist das Korrosionspotential beider Ströme, das heißt sowohl des Destillatstroms **50** als auch des Sumpfstromes **54** vermindert, da Wasser und starke Säure voneinander getrennt sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der (Meth)acrylsäure durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanolen in homogener, flüssiger, lösungsmittelfreier Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wobei die (Meth)acrylsäure, das Alkanol und der saure Veresterungskatalysator einer Reaktionszone (**5, 6**) zugeführt werden, dass während einer Verweilzeit gebildete Wasser als Bestandteil eines Alkanol umfassenden Gemisches in einer der Reaktionszone (**5, 6**) aufgesetzten Rektifikationseinheit III rektifikativ abgetrennt wird, das hierbei anfallende Destillat in eine Alkanol enthaltende organische und eine Wasser enthaltende wässrige Phase aufgetrennt, die organische Phase in die Rektifikationseinheit III zurückgeführt und die wässrige Phase ausgeschleust wird, und das aus der Reaktionszone (**5, 6**) ein Reaktionsgemisch (**21**) ausgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass

– das aus der Reaktionszone (**5, 6**) ausgetragene Reaktionsgemisch (**21**) einer Katalysatorabtrennungseinheit V zugeführt und in der Katalysatorabtrennungseinheit V in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden und an saurem Veresterungskatalysator abgereicherten Kopfstrom (**56**) und einen den überwiegenden Teil des sauren Veresterungskatalysators enthaltenden und an Wasser abgereicherten Sumpfstrom (**54**) aufgetrennt und

– der den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltende Kopfstrom (**56**) in eine Rektifikationseinheit I eingeleitet und unter Zusatz von Wasser in einen den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden Kopfstrom (**23**) und einen Sumpfstrom (**52**) aufgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an saurem Veresterungskatalysator im Kopfstrom (**56**) der Katalysatorabtrennungseinheit (**5**) sowie der Wassergehalt im Sumpfstrom (**54**) der Katalysatorabtrennungseinheit (**5**) jeweils kleiner als 1000 ppm ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an saurem Veresterungskatalysator im Kopfstrom (**56**) der Katalysatorabtrennungseinheit (**5**) sowie der Wassergehalt im Sumpfstrom (**54**) der Katalysatorabtrennungseinheit (**5**) jeweils kleiner als 500 ppm ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der den Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltende Kopfstrom (**56**) aus der Katalysatorabtrennungseinheit V in einem Kondensator (**57**) kondensiert und das Kondensat teilweise als Rücklauf (**51**) auf die Katalysatorabtrennungseinheit V aufgegeben und teilweise als Zuführstrom (**50**) der Rektifikationseinheit I zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkanol n-Butylalkohol ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Veresterungskatalysator Paratoluolsulfonsäure ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teilstrom des Sumpfstromes (**54**) aus der Katalysatorabtrennungseinheit (**5**) eine Rückstandsspalteinheit IV zugeführt wird und in dieser in einen Kopfstrom (**29**), der in die Katalysatorabtrennungseinheit V recyclet wird und einen Sumpfstrom (**40**) aufgetrennt wird, der ausgeschleust wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kopfstrom (**23**) aus der Rektifikationseinheit I in einem Kondensator (**20**) kondensiert, das Kondensat in einem Phasenscheider (**24**) in eine organische Phase (**31**) und eine wässrige Phase (**25**) aufgetrennt wird, wobei die wässrige Phase (**25**) teilweise als Rücklauf auf die Rektifikationseinheit I aufgegeben und im übrigen als Strom (**27**) ausgeschleust und die organische Phase (**31**) einer Rektifikationseinheit II zugeführt und in dieser in einen den reinen Alkylester der (Meth)acrylsäure enthaltenden Seitenstrom (**36**), einen das Alkanol enthaltenden Kopfstrom (**32**) und einen Sumpfstrom (**39**) aufgetrennt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom **52** aus den Rektifikationseinheit I in die Reaktionszone (**5, 6**) recyclet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom (39) aus der Rektifikationseinheit II in die Katalysatorabtrennungseinheit V und/oder in die Rektifikationseinheit I recycelt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Rektifikationseinheiten I, II und III sowie auf die Katalysatorabtrennungseinheit V jeweils über Kopf stabilisatorhaltige Lösung aufgegeben wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. A

