

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/08

C07C 69/54

B01D 3/34

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96113098.9

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1084324C

[22] 申请日 1996.9.27 [24] 颁证日 2002.5.8

[21] 申请号 96113098.9

[30] 优先权

[32] 1995.9.28 [33] DE [31] 19536178.4

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 H·埃克斯纳 K·鲍尔 T·多克纳

C·珀特霍夫 A·达姆斯

[56] 参考文献

DE2252334 1974. 5. 22 _

DE2552987 1977. 6. 2 _

DE3308879 1983. 9. 29 _

审查员 吕 青

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 勇

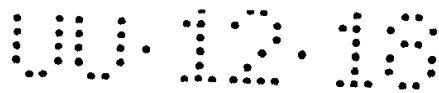
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯酸的烷基酯的连续制备方法和所使用的设备

[57] 摘要

在通过让(甲基)丙烯酸和具有 1-8 个碳原子的一元链醇在均匀的、液态的无溶剂相中,在升高的温度下和在酸性酯化催化剂存在下进行反应来连续制备(甲基)丙烯酸的烷基酯的方法和装置中,将(甲基)丙烯酸、链醇和酸催化剂被连续进给反应区,反应区由至少两个串联的反应区的级联反应区组成,和一个反应区的液态排出料流形成下一个反应区的进给料流。级联反应区具有 2-4 个在空间上相互分开的反应区。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、通过让(甲基)丙烯酸和具有1-8个碳原子的一元链烷醇在均匀的、液态的无溶剂相中,在升高的温度下和在酸性酯化催化剂存在下进行反应来连续制备(甲基)丙烯酸的烷基酯的方法,其中(甲基)丙烯酸、链烷醇和酸催化剂被连续进给反应区,在一段停留时间之后,通过精馏、经过安装在反应区上的精馏区的顶部,分离出所形成的、作为至少一种共沸混合物的一个组分的(甲基)丙烯酸烷基酯,该混合物-除(甲基)丙烯酸烷基酯外-还由水或水和作为另一组分的起始链烷醇组成,所得到的馏出物被分成至少一个含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相和至少一个含水的水相,一部分含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相经精馏区的顶部回用,和如果需要,水被循环至反应区,从剩余的含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相分离出(甲基)丙烯酸烷基酯,和一部分反应混合物连续从反应区排出,其中反应区由至少两个串联的反应区的级联反应区组成和一个反应区的液态排出料流形成下一个反应区的进给料流。

2、根据权利要求1所要求的方法,其中联级反应区具有2-4个在空间上相互分开的反应区。

3、根据权利要求1所要求的方法,其中从反应区上升的蒸汽被加入到各精馏区,而精馏区的液体回流液仅仅循环至第一反应区。

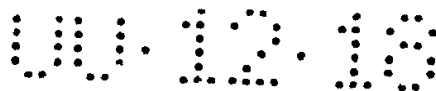
4、根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法,其中第一反应区在气体侧既不连接于下游反应区也不连接于精馏区。

5、根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法,其中在第一反应区中的温度是80-125℃和在最后反应区中的温度是低于135℃。

6、根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法,其中精馏塔的顶部压力是0.1-1大气压。

7、根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法,其中反应物在级联反应区中的总停留时间是1-20小时。

8、根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法,其中所使用的链烷醇/(甲基)丙烯酸的摩尔比是 >1 。



9、根据权利要求 8 所要求的方法，其中所使用的和加入到第一反应区的链烷醇/(甲基)丙烯酸摩尔比是 1:1-3:1。

10、根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的方法，其中硫酸或有机磺酸用作酯化催化剂。

11、根据权利要求 10 所要求的方法，其中所使用的有机磺酸是甲烷磺酸，苯磺酸，十二烷基苯磺酸或对-甲苯磺酸。

12、根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的方法，其中催化活性酸在第一反应区中的含量，以其中所含有的反应混合物为基础，是 0.1-5 重量%的硫酸或等摩尔量的有机磺酸。

13、根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的方法，其中催化活性酸在最后反应区中的含量，以其中所含有的反应混合物为基础，是 5-20 重量%的硫酸或等摩尔量的有机磺酸。

14、根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的方法，其中所要酯化的酸是丙烯酸。

15、根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的方法，其中所要酯化的链烷醇是 C₁-C₄ 链烷醇。

16、根据权利要求 15 所要求的方法，其中所要酯化的链烷醇是正丁醇。

17、用来进行根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法的装置，它具有第一反应器(1)，该反应器设有反应物的进料管(3)和它的顶部经管道(5)连接于精馏塔(6)的下部，精馏塔的顶部经一个冷凝器连接于一个具有粗产物出料管(20)的分离器(13)，其中第一反应器(1)的下端经管道(4)连接于至少一个其它反应器(2)的下端，该反应器(2)的顶部经管道(8)连接于精馏塔(6)的下部。

18、根据权利要求 17 所要求的装置，其中至少一个其它反应器(2)的上部经过管道(7)连接于第一反应器(1)的上部。

19、根据权利要求 17 所要求的装置，其中精馏塔(6)的下部经过管道(9)连接于第一反应器(1)的顶部。

20、根据权利要求 17 所要求的装置，其中分离器(13)的下部连接

于精馏塔(6)的顶部和连接于至少一个其它反应器(2)的顶部。

21、根据权利要求 17 所要求的装置，其中分离器(13)连接于其它精馏塔(21)。

22、用来进行根据权利要求 1-3 中任何一项所要求的连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法的装置，它具有第一反应器(1)，该反应器设有反应物的进料管(3)和它作为停留容器形成第一反应区，其中第一反应器(1)具有连接于至少一个其它反应器(2)的液体侧连接管路(4)，反应器(2)的顶部经管道(8)连接于精馏塔(6)的下部，精馏塔(6)的顶部经一个冷凝器连接于一个具有粗产物出料管道(20)的分离器(13)。

23、根据权利要求 22 所要求的装置，其中至少一个其它反应器(2)经管道(7)连接于第一反应器(1)。

24、根据权利要求 22 所要求的装置，其中精馏塔(6)的下部经管道(9)连接于其它反应器(2)当中的任何一个的顶部。

25、根据权利要求 22 所要求的装置，其中分离器(13)的下部连接于精馏塔(6)的顶部和连接于其它反应器(2)中的任何一个。

26、根据权利要求 22 所要求的装置，其中分离器(13)连接于其它精馏塔(21)。

说明书

(甲基)丙烯酸烷基酯的连续制备方法和所使用的设备

本发明涉及通过让(甲基)丙烯酸和具有1-8个碳原子的一元链烷醇在均匀的、液态的无溶剂相中,在升高的温度下和在酸性酯化催化剂存在下进行反应来连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法,其中(甲基)丙烯酸、链烷醇和酸催化剂被连续进给反应区,在一段停留时间之后,通过精馏,经过安装在反应区上的精馏区的顶部分离出所形成的、作为至少一种共沸混合物的一个组分的(甲基)丙烯酸烷基酯,该混合物—除(甲基)丙烯酸烷基酯外—还由水或水和作为另一组分的起始链烷醇组成,所得到的馏出物被分成至少一个含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相和至少一个含水的水相,一部分含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相经精馏区的顶部回用,和如果需要,水被循环至反应区,从剩余的含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相分离出(甲基)丙烯酸烷基酯,和一部分反应混合物连续从反应区排出。

术语(甲基)丙烯酸按已知方式表示丙烯酸或甲基丙烯酸。(甲基)丙烯酸的烷基酯一般是已知的,而且是十分重要的,例如用作制备水性聚合物分散液(例如用作粘合剂)的起始单体。

通过让(甲基)丙烯酸和具有1-8个碳原子的一元链烷醇在均匀的液态相中,在升高的温度下和在给质子催化剂存在下进行反应来连续制备(甲基)丙烯酸的烷基酯的方法是已知的,并且例如描述在DE-A 14 68 932, 22 26 829和22 52 334中。这些是典型的平衡反应,其中(甲基)丙烯酸和特定的链烷醇转化成相应的酯的反应主要受平衡常数的限制。因此,对于经济的操作程序,未转化的起始原料必须从所得到的酯分离出来并回用至反应区。一般,从未转化的(甲基)丙烯酸分离所得到的酯已证明特别困难,因为它们的沸点一般非常接近。已经有人建议了提高(甲基)丙烯酸至相应的酯的转化率的各种措施,例如,使用相对于(甲基)丙烯酸来说更多地摩尔过量的链烷醇,借助于有机夹带剂(它形成合适的共沸混合物)除去反应的水或在反应过程中用合适的溶剂萃取所得到的酯。然而,这些方法具有缺点:必

须回收大量过量的链烷醇或必须分离夹带剂或萃取剂。还有，大量过量的链烷醇促进副产物二烷基醚的形成。

现在还已知在未转化的(甲基)丙烯酸的沸点和所得到的烷基酯的沸点之间的差别能够通过如下措施得以增大：在至少一种低沸点含水共沸混合物中引入所得到的(甲基)丙烯酸的烷基酯，该混合物除了含有(甲基)丙烯酸烷基酯和水外还含有起始链烷醇，和通过连续精馏从包含未转化的(甲基)丙烯酸的反应区将(甲基)丙烯酸烷基酯(作为至少一种这样的共沸混合物的一个组分)除去，从而使(甲基)丙烯酸烷基酯与未转化的(甲基)丙烯酸分离。当连续进行上述操作程序时，以馏出物形式获得的含水共沸混合物被分成至少一种含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相和至少一种含水的水相。一部分含有(甲基)丙烯酸烷基酯的有机相经连通精馏区的顶部加以回用，为的是提高精馏分离效果(精馏回流比)。

如果含有所需要的酯、并在该新型方法的过程中连续经过精馏区的顶部从反应区分离出的该含水共沸混合物不是多相非共沸混合物，该共沸混合物不会在其冷凝后自发地分成含水相和有机相。然而，这一分离能够通过简单方式实现，例如通过用水萃取在共沸混合物中所含有的链烷醇和精馏分离所得到的水/链烷醇。链烷醇最好被回用至反应区，优选经过所连通的精馏区的顶部，为的是提高精馏分离效果。

(甲基)丙烯酸烷基酯按本身已知的方式从含有(甲基)丙烯酸烷基酯的多余有机相中分离出来。在低级 C_1 - C_2 链烷醇的酯化中，在酯化过程中以副产物形式形成的反应水通常足以形成含水共沸混合物的组合物(含水共沸混合物的合适组成例如描述在 *Azeotropic Data-III, Advances in Chemistry, Series 116, American Chemical Society, Washington, D.C.(1973)*)和因而作为含水共沸混合物的一个组分同时和连续地从酯化平衡中除去。然而，对于链长更长的链烷醇来说情况不是这样，在这些情况下超出在精馏过程中形成的反应水的附加水必须引入反应区。这可通过将在分离(以馏出物形式获得的)含水共沸混合物过程中产生的合适份额的含水相回用至酯化部分来实现。由于水趋向于对实际的酯化反应的转化率有影响作用，含水相的回用优选经过所连通的精馏区的顶部进行。如果经过所连通的精馏区

的顶部精馏分离出的含水共沸混合物含有作为附加组分的起始链烷醇，这可按本身已知的方式从在共沸馏出物被分成有机相和含水相之后部分回用后保留下来的多余的有机和含水相中分离出来，并回用至反应区。由于起始链烷醇(两反应物中的一种)直接参与酯化反应，这一回用最好通过直接的途径来进行。

GB - 1017622 公开了制备丙烯酸正丁酯的合适方法。作为酯化条件，GB - 1017622 建议起始链烷醇与起始酸的摩尔比为 2.3 - 5，反应温度 < 100 °C 和催化活性的硫酸或有机磺酸的含量为 > 0.05 - < 5wt%，以反应物的总重量为基础计。这一方法的缺点是需要大量过量的起始链烷醇，它会促进不需要的二烷基醚的形成，以及在上述条件下以丙烯酸的用量为基础计的丙烯酸正丁酯的产率不完全令人满意。

德国专利 2,552,987 公开了通过让丙烯酸与具有 1 - 4 个碳原子的一元链烷醇按摩尔比 1(链烷醇):1(丙烯酸) - 2(链烷醇):1(丙烯酸)，在均匀的、液态的无溶剂相中，在升高的温度下和在作为催化剂的硫酸或有机磺酸存在下进行反应来连续制备丙烯酸的烷基酯的方法，其中丙烯酸、链烷醇和酸催化剂被连续进给反应区，在几个小时的停留时间后所得到的丙烯酸烷基酯通过精馏经过安装在反应区上的精馏塔的顶部(塔顶压力为 0.1 - 1atm)，作为至少一种共沸混合物(除了丙烯酸烷基酯外，该混合物还包括水或水和作为另一组分的起始链烷醇)的一个组分被分离出来，所得到的馏出物 I 被分成一个含有所得到的丙烯酸酯的有机相和一个含水相，一部分有机相经精馏区的顶部回用，和如果需要，一部分含水相经精馏区的顶部回用，为的是保持含水共沸混合物的组成，烷基酯按本身已知的方法从剩余的有机相分离出来和一部分反应混合物连续从反应区排出并通过蒸馏除去高沸点化合物，所得到的馏出物 II 被回用到反应区。

德国专利 2,552,987 的主要目的是避免从起始链烷醇形成不需要的醚。然而，德国专利 2,552,987 的方法的缺点是，尽管来自反应混合物的排出物进行了蒸馏处理和所得到的馏出物回用到反应区，但以所使用的丙烯酸为基础计算的丙烯酸烷基酯的产率仍不能令人满意。所实现的二烷基醚副产物的形成量的减少程度也不能完全令人满意。此外，在实施例中所需要的

停留时间不能令人满意。这对于时空产率来说也是如此。这可能是由于酸性酯化催化剂的浓度低造成的。

因而有人建议(德国专利申请 195 10 891.4)在高浓度的酸性酯化催化剂存在下进行相应的酯化方法, 它会促进在其它副产物的酯化中所形成的含氧酯的再分解, 因而, 对于给定的停留时间, 提高了以所使用的(甲基)丙烯酸为基础计算的产率。

本发明的目的是提供一种用于制备(甲基)丙烯酸的烷基醚的酯化方法, 该方法能够获得酯的最佳产率和同时最大程度地减少二烷基醚副产物的形成。

我们发现这一目的可通过连续制备(甲基)丙烯酸的烷基醚的方法来实现, 这是通过让(甲基)丙烯酸和具有 1 - 8 个碳原子的一元链烷醇在均匀的、液态的无溶剂相中, 在升高的温度下和在酸性酯化催化剂存在下进行反应来连续制备(甲基)丙烯酸的烷基醚的方法, 其中(甲基)丙烯酸、链烷醇和酸催化剂被连续进给反应区, 在一段停留时间之后, 通过精馏、经过安装在反应区上的精馏区的顶部, 分离出所形成的、作为至少一种共沸混合物的一个组分的(甲基)丙烯酸烷基醚, 该混合物 - 除(甲基)丙烯酸烷基醚外 - 还由水或水和作为另一组分的起始链烷醇组成, 所得到的馏出物被分成至少一个含有(甲基)丙烯酸烷基醚的有机相和至少一个含水的水相, 一部分含有(甲基)丙烯酸烷基醚的有机相经精馏区的顶部回用, 和如果需要, 水被循环至反应区, 从剩余的含有(甲基)丙烯酸烷基醚的有机相分离出(甲基)丙烯酸烷基醚, 和一部分反应混合物连续从反应区排出, 其中反应区由至少两个串联的(优选连续操作的)级联反应区组成, 并且一个反应区的液态排出料流形成下一个反应区的进给料流。

在这一方法中, 酸性酯化催化剂的重量(以具体的反应区中含有的酯化混合物的量为基础计算)沿着级联反应区逐渐提高, 归因于酸性酯化催化剂的较低的挥发性。这导致酯化反应和再分解反应的空间分离并得以减少二烷基醚的形成。然而, 沿着级联反应区这一酸的分布型式(profile)也可以通过向各反应区中外加其它的酸得以实现。

在一个实施方案中, 一个反应区的液体输出料流借助于泵通入下一反

反应区。在又一实施方案中，排出料流也借助于溢流被引入下一反应区，或流入精馏塔的较低部分，不含低沸点化合物的精馏混合物从此处流入下一反应区(它与精馏塔保持液体联通)。

在本发明的一个理想的实施方案中，在第一个反应区中催化活性的酸的含量是 0.1 - 5wt % (以其中所含有的反应混合物为基础计) 的硫酸(或等摩尔量的有机磺酸，优选甲烷磺酸，苯磺酸，十二烷基苯磺酸或对-甲苯磺酸或者有机磺酸和硫酸的混合物)。在最后一个反应区中相应的酸含量优选是 > 5 - 20wt%。在级联反应区中反应物的总停留时间一般是 1 - 20 小时。

各反应区是空间上相互分离的反应器，它们的数目从成本上考虑最好是 ≥ 2 和 ≤ 4 。如果一个以上的反应区在一个和同一反应器(例如通过使用隔板)中产生，则反应区的数目也可以大于 4。

在本新颖方法的一个可能实施方案中，只有一个精馏塔安装在整个反应区上，该塔的液体回流物仅仅连通于第一反应区。对于剩下的反应区，只有一个连通于精馏塔的上升蒸汽通道。在再一实施方案中，第一反应区作为停留容器(初步反应器)进行操作，而没有连通于精馏塔通道。优选地，第一反应区在气体侧即不连接于下游的反应区也不连接于精馏区。精馏塔的顶部压力优选是 0.1 - 1 大气压，常压是特别优选的。

在各反应区中反应混合物的温度通常对应于具体的反应混合物在设定的压力下的沸点，即它通常沿着级联反应区逐渐提高，这对于本方法的目的来说是有利的。在第一反应区中，温度通常是 $\geq 80^\circ\text{C}$ 和 $\leq 125^\circ\text{C}$ 。在级联反应区的最后一个反应区中，它应该是 $\leq 135^\circ\text{C}$ ，为的是抑制作为副反应的不需要的聚合反应。

转化率通常是 $\geq 95\text{mol}\%$ ，以(甲基)丙烯酸的用量为基础计。第一反应区优选以高达 $\geq 90\text{mol}\%$ 的转化率进行操作。当停留反应器(初步反应器)用作第一反应区时，其中的反应混合物一般不沸腾。这里同样地，建议的反应温度是 $80 - 125^\circ\text{C}$ 。当停留反应器用作第一反应区时，一般达到平衡值的约 80% 的转化率。有利的是，反应区这样设计，以使停留时间沿着级联反应区从反应区到反应区下降。

在本发明的理想的实施方案中，所使用的链烷醇/(甲基)丙烯酸摩尔比是 ≥ 1 和一般是低于5。1:1至3:1的比例是特别有利的。1.1:1 - 1.8:1的比例是极其有利的。特别有利的是使用硫酸和/或有机磺酸作为酯化催化剂。

一般，从反应区、优选从最后的反应区连续排出2.5wt%(以所获得的酯的量为基础计)的反应混合物，为的是限制高沸点的不可分解的副产物的量。

有利的是，一部分料流从反应区级联的最后反应区回用至第一反应区和如果需要，回用至其它反应区。酸性酯化催化剂与高沸点化合物一道排出并连续加入到反应混合物中。本工艺方法的稳定剂也可同时排出，这样它的含量固定在稳态的值。这会得到所需酸性酯化催化剂浓度的稳态条件。与此同时，这一循环免除了催化剂的后处理和减少新鲜催化剂的需要量。

由于所使用的丙烯酸含有少量的乙酸，除了二烷基醚以外，还形成副产物形式的乙酸烷基酯。这两种副产物都流过所连通的精馏塔的顶部和在蒸馏分离链烷醇/酯过程中保留在链烷醇中，它最好被回用至起始混合物中。结果，两种杂质积累在返回的料流中。借助于以下事实确定稳态浓度：在某种程度上，这些低沸点化合物进入所得到的酯中。取决于酯的纯度要求，也需要从链烷醇循环中除去一些杂质。

在链烷醇/酯分离的下游的简单蒸馏塔中，酯能够通过蒸馏与工艺方法的稳定剂分离，并能够在它们的原位用贮存稳定剂处理。优选地，被酯化的酸是丙烯酸和/或被酯化的链烷醇是 $C_1 - C_4$ 链烷醇，尤其正丁醇。

本新颖的方法特别优选用于制备丙烯酸正丁酯。

在根据本发明设置为级联反应区的反应区中形成的蒸汽被连续进给精馏区，如上所述。对于经过顶部从中分离的和含有目标酯的含水共沸混合物，可以分为两种情况。如果它是多相非共沸混合物，例如与制备丙烯酸正丁酯时的情况一样，共沸混合物在它冷凝后自发分成含水相和有机相。含水相通常主要由水和少量链烷醇组成，而有机相一般主要由所得到的酯和链烷醇组成。为了提高精馏分离效果，适当比例的有机相经精馏区的顶

部回用。

为了保持含水共沸混合物的组成，适当比例的含水相被回用至反应区，优选经过所连通的精馏区的顶部。所存在的链烷醇能够从未回用部分的含水相中分离出来(例如通过抽提(如用空气))并被回用至反应区。回用优选直接进行。排出所得到的基本纯净的水。所形成的(甲基)丙烯酸烷基酯按本身已知的方法，例如根据 DE-A25 52 987，从未回用部分的有机相中分离出来。例如，剩余的有机相被进给下游的精馏塔，链烷醇以纯净的形式或作为由酯和链烷醇组成的共沸混合物形式经过顶部分离出来。如此分离的链烷醇(以纯净形式或以共沸物形式)优选被回用至反应区。回用优选直接进行。

这一精馏塔的底液主要由所需要的酯和少量比这种酯有更低和更高沸点的副产物组成。这一精馏塔的底液因而也称作粗(甲基)丙烯酸烷基酯。低沸点副产物尤其是二烷基醚和起始链烷醇的乙酸酯，因为(甲基)丙烯酸用链烷醇的酯化通常从粗(甲基)丙烯酸开始。这主要由 C_3/C_4 起始化合物如丙烯或异丁烯的催化气相氧化反应产生的，少量乙酸形成为副产物(参见 DE-A44 36 243)。高沸点副产物例如是 α, β -单烯属不饱和目标酯的齐聚物和聚合物。

在下游低沸点化合物精馏塔中，低沸点副产物通常经过顶部与粗(甲基)丙烯酸烷基酯分离，在所需要的纯(甲基)丙烯酸烷基酯能够经过下游的高沸点化合物精馏塔中的顶部分离出来之前。高沸点化合物精馏塔的底液(该液体含有高沸点副产物)最好被回用至反应区，优选直接进行。

在一个具体的实施方案中，如果乙酸酯从返回的丁醇液流分离出来，它按以上所述进行，在分离任何夹带的液滴之后通过侧边泄出将酯从用来回收丁醇的精馏塔中排出并被冷凝得到纯的酯。在冷凝中，将贮存稳定剂加入到其中(例如氢醌单甲醚)。在这一实施方案中，用于丁醇回收的精馏塔的底部排出物(主要包括丙烯酸烷基酯)最好被回用至用于分解少量存在的高沸点化合物和用于回收纯酯的级联反应区的最后反应区中。

在两种情况下，从级联反应区的这一最后反应区排出(优选连续地)少量的反应混合物，为的是保持稳态和避免高沸点化合物在其中的积累。按同

时排出的酸催化剂的量向该反应区中加入酸催化剂。

通常，从反应区中排出的含水共沸混合物不含起始的酸，当正确地确定精馏分离条件时。然而，如果不是这种情况，通过用水萃取，该酸能够与链烷醇一起被分离出来，萃取物然后按本身已知的方法通过精馏进一步分离。在本新颖的方法中，优选的是，酯化反应与精馏分离和萃取都是在常规量的普通聚合抑制剂存在下进行。一般来说，使用 0.01 - 0.1wt% (以 α, β -单烯属不饱和单体的量为基础计) 合适的聚合抑制剂。它们最好在所连通的精馏塔的顶部和在链烷醇/酯分离塔的顶部加进去。合适的聚合抑制剂的例子是酚类化合物，如氢醌和氢醌单甲醚，以及对苯醌，吩嗪，甲基蓝，亚苯基二胺和/或空气。

与现有技术的方法相比，本新颖方法突出表现在：明显减少操作步骤和分离操作的次数，较短的停留时间，较高产率的所需酯（以所使用的起始酸为基础计）较少量的醚和减少了液体相从反应区的排出量；以及突出表现在以下事实：不再需要处理来自反应区的排出物。后者和提高的产率都归因于这样一种事实：在反应区中建立的稳态在动力学上受到控制。较高沸点的含氧酯类（例如烷氧基丙酸酯或酰氧基丙酸酯）很可能起着关键的作用。

在一理想的实施方案中，整个工艺方法是用总共 4 个分离塔进行操作，用于除去高沸点化合物和低沸点化合物。这些是用来经过顶部分出酯的塔，丁醇回收塔，用来从返回的丁醇液流中分出乙酸酯的乙酸酯塔和用来从排出的反应水中分出残留的丁醇的汽提塔。

本发明还涉及用来进行所描述的连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法的装置，它具有第一反应器(1)，该反应器设有反应物的进料管(3)和它的顶部经管道(5)连接于精馏塔(6)的下部，精馏塔的顶部经一个冷凝器连接于一个具有粗产物出料管(20)的分离器(13)，其中第一反应器(1)的下端经管道(4)连接于至少一个其它反应器(2)的下端，该反应器(2)的顶部经管道(8)连接于精馏塔(6)的下部。

优选地，至少一个其它反应器(2)的上部经管道(7)连接于第一反应器(1)的上部。

优选地，精馏塔(6)的下部经管道(9)连接于第一反应器(1)的顶部。

优选地，分离器(13)的下部连接于精馏塔(6)的顶部和连接于至少一个其它反应器(2)的顶部。

优选地，分离器(13)连接于另外一个精馏塔(21)。

本发明还涉及进行所描述的连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法的装置，它具有第一反应器(1)，该反应器设有反应物的进料管(3)和它(作为停留容器)形成第一反应区，其中第一反应器(1)具有连接于至少一个其它反应器(2)的液体侧连接管路(4)，反应器(2)的顶部经管道(8)连接于精馏塔(6)的下部，精馏塔(6)的顶部经一个冷凝器连接于一个具有粗产物出料管道(20)的分离器(13)。

优选地，至少一个其它反应器(2)经管道(7)连接于第一反应器(1)。

优选地，精馏塔(6)的下部经管道(9)连接于其它反应器(2)当中的任何一个的顶部。

优选地，分离器(13)的下部连接于精馏塔(6)的顶部和连接于其它反应器(2)中的任何一个。

优选地，分离器(13)连接于其它精馏塔(21)。

从所描述的实施例并参考附图，本发明的进一步的细节和优点将变得清楚明白。在此时应该再次强调，所有以上和以下的叙述内容对于制备丙烯酸正丁酯的方法来说尤其适用，即丁醇是正丁醇。

实施例 1

下面参考图 1 叙述本实施例。5mol/h 的丙烯酸(AA)和 7mol/h 的丁醇(BuOH)和作为酯化催化剂的硫酸的混合物经过管道 3 进给反应器 1，反应器 1 具有强制循环蒸发器 1A。硫酸的量是 2 - 3wt%，以反应混合物为基础计。反应在 120℃ 和 1 大气压和在 2.5 小时的停留时间内进行。气态反应产物从反应器 1 的顶部经过管道 5 进给精馏塔。反应混合物的一部分液流(液流 4)通过循环泵(未画出)从反应器 1 的下部连续泵抽到一个具有强制循环蒸发器 2A 的第二反应器 2 的下部。第二反应器在 130℃ 的较高温度下和在约 10wt% 的较高硫酸浓度下进行操作。反应器 2 具有连接于反应器 1 的溢

流管 7，借助于它可在反应器 1 中保持恒定的催化剂浓度。反应器 2 同样具有连接于蒸馏塔 6 的下部的侧管道 8。它的流出液经过管道 9 流入反应器 1。在反应器 2 中发生随后的反应和所形成的氧化化合物(米歇尔(Michael)加合物)的就地分解反应。两反应器 1 和 2 在它们的下端经过管道 4 相互连接，形成新型的反应区，构成级联反应区。从这一反应区连续流入蒸馏塔 6 的气体在其中进行精馏，从这一蒸馏塔 6 的顶部经管道 10 流出的含水共沸混合物(它含有所要制备的酯并由丙烯酸丁酯、丁醇和水组成)被进给冷凝器 11 并在其中冷凝。冷凝物经管道 12 流入分离器 13。在分离器中，共沸混合物被分成含水相和有机相。含水相(主要包括水和少量丁醇)通过管道 14 泄出和经管道 15 部分地加入到蒸馏塔 6 的顶部，进行精馏分离操作以及在其中与上升的蒸汽形成共沸物。另一部分含水相经管道 16 加入到反应器 2 的顶部。再一部分经管道 17 排出，用来抽提出丁醇。在实验中，从冷凝器通过管道 14 流出的回流物的一半量经过管道 15 加入到蒸馏塔中和一半经过管道 16 加入到反应器 2 中。有机回流物从分离器 13 经过管道 18 进给蒸馏塔 6 的顶部，为的是抑制丙烯酸。含水的回流液加以温度调节，而有机回流液加以液面控制。在反应器 2 的下部设置的管道 19 用来排泄保留下来的残余物。

主要由丁醇和丙烯酸丁酯组成的有机相仅仅含有 876ppm(ppm 数据全部按重量计算)的二丁基醚。它连续从分离器 13 经管道 20 排出和作为进给料引入另一塔 21(它在实验中是泡罩塔形式)中，为的是回收丁醇。在这一丁醇回收塔 21 中，剩余的丁醇(有水和部分丙烯酸丁酯的残余物)经过顶部通过管道 22 排出并被加入到冷凝器 23 中。从后者，剩余的丁醇经过管道 24 加入到反应物的混合物中，反应物混合物通过管道 3 导入反应器 1。一部分馏出液从分离器 23 经过管道 25 加入到塔 21 的顶部，作为用来提高精馏分离效果的回流液。

不含高沸点化合物的粗丙烯酸丁酯(仅含有低沸点化合物的残余物和含有 99.5wt% 的丙烯酸丁酯)从丁醇回收塔 21 经过管道 27 排出。在随后除去低沸点化合物和高沸点化合物之后，有可能获得纯度为 > 99.9wt% 的纯丙烯酸丁酯。丁醇回收塔 21 在 400 毫巴下进行操作。该纯酯仅仅含有 598ppm

的二丁基醚。借助于热交换器 26 在这一塔的底部确立 115 °C 的温度。

在同样条件下的第二实验，仅仅减少丁醇过量的程度(摩尔比 1.3:1)，导致液流 20 中的醚减少至 623ppm 和在纯产物的量上提高 374ppm。以丙烯酸为基础计算的丙烯酸丁酯的产率，在第一实验中是理论值的 98.8% 和在第二实验中是理论值的 97.3%。

对比实施例

为了对比，仅仅使用一个反应区进行已知的酯化方法。在本对比实施例中，将 4mol/h 丙烯酸、4mol/h 新鲜丁醇和 1.6mol/h 的回用的丁醇(来自丁醇回收的馏出物)加入到循环蒸发器(2.5 升，装填水准 2 升)中。停留时间是 2.5 小时。酯化反应在 9.7wt% 的硫酸存在下于 126 °C 进行。反应器连接于泡罩塔(30 个塔板)，该塔用 15ml/h 的氢醌单甲醚(MeHQ)丁醇溶液加以稳定。通过向塔中添加 340ml/h 作为回流液(共沸夹带剂)的水，使所形成的丙烯酸丁酯经过顶部排出。还有，175ml/h 有机回流液被加入到塔中以便抑制丙烯酸。

剩余的有机相(610ml/h)作为进给料被连续加入到第二泡罩塔中，与在实施例中用来回收丁醇(BuOH)的新型方法一样。在丁醇塔(处在 115 °C 下)的底部获得含有 1295ppm 二丁基醚的粗酯。1940ppm 的醚存在于供给 BuOH 塔的进给料中。该塔用 MeHQ(在丁醇中 2%)加以稳定。

在除去低沸点化合物和高沸点化合物之后，获得纯度为 99.9wt% 的纯酯。按丙烯酸计算的产率是理论值的 98.4%。

实施例 2

参考图 2 叙述本实施例。这里，与图 1 中同样参考符号用来表示相同的或对应的部件。

5mol/h 丙烯酸(AA)和 5.5mol/h 正丁醇(BuOH)和作为酯化催化剂的硫酸的混合物经进料管 3 加入到具有强制循环蒸发器 1A 的反应器 1(停留反应器)。BuOH/AA 的摩尔比是 1.1:1。硫酸的量是 2 - 3wt%(以反应混合物为基础计算)。反应器 1 中的反应是在 120 °C 下和在 3.5 小时的停留时间下

进行的。液体反应混合物的一部分液流连续从反应器 1 经过管道 4 通入第二反应器 2。第二反应器在 130 ℃ 的较高温度下和在约 10wt% 的较高硫酸浓度下进行操作。反应器 2 具有连接于反应器 1 的液体回用管道 7，借助于回用管道在反应器 1 中保持恒定的催化剂浓度。反应器 2 具有连接于蒸馏塔 6 的下部的侧管道 8。它的流出液经过管道 9 流入反应器 2。在反应器 2 中发生随后的反应和所形成的氧化化合物(米歇尔(Michael)加合物)的就地分解反应。两反应器 1 和 2 经过管道 4 相互连接，形成新型的反应区，构成级联反应区。

反应混合物按类似第一个实施例中描述的纯酯的分离方法加以处理。在除去低沸点化合物和高沸点化合物之前，在丁醇回收塔 21 的下端排出的粗酯含有 134ppm 的二丁基醚。纯酯含有 99.9% 的丙烯酸丁酯。丙烯酸丁酯的产率是理论值的 98.1% (以丙烯酸为基础计算)。

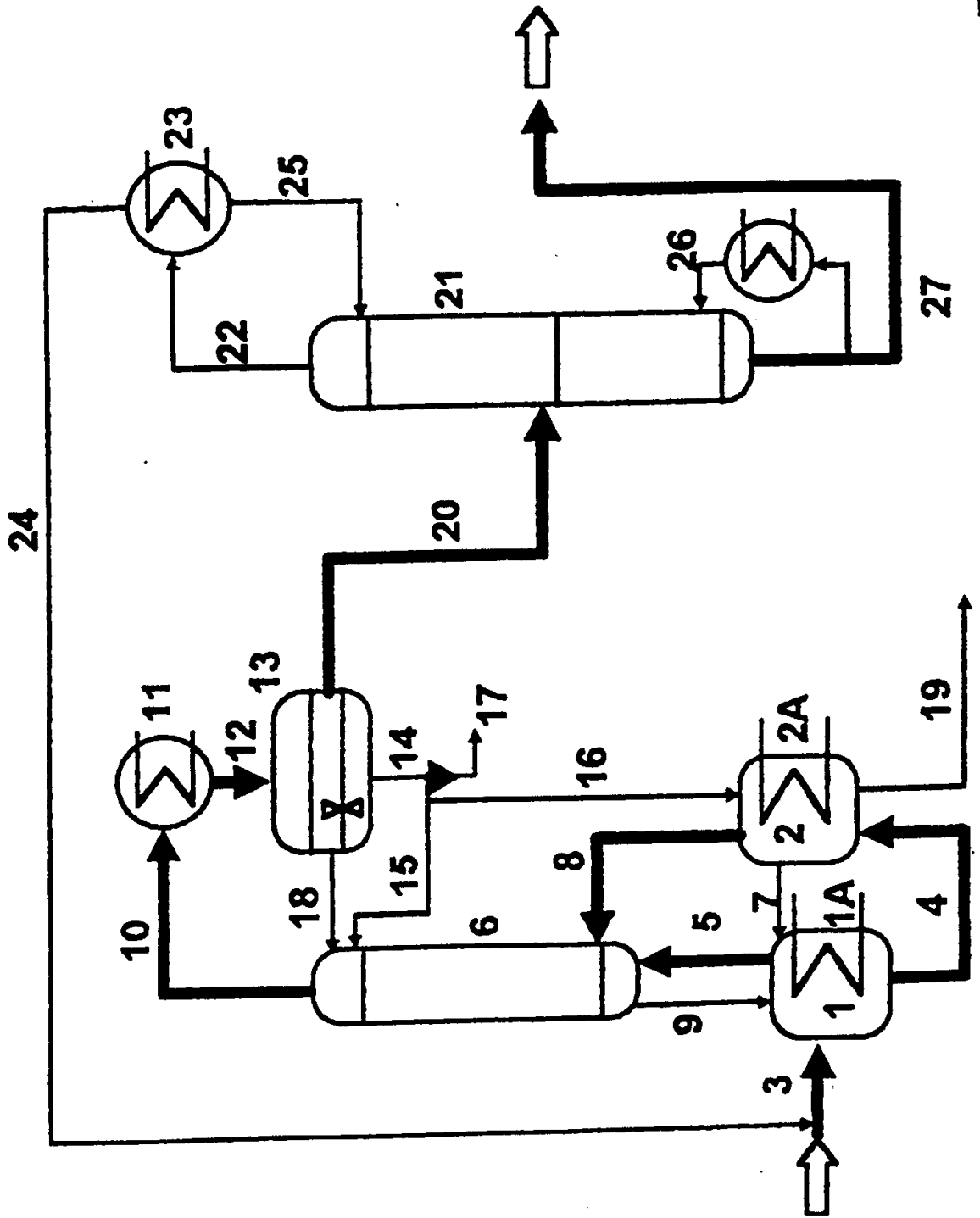


图 1

24

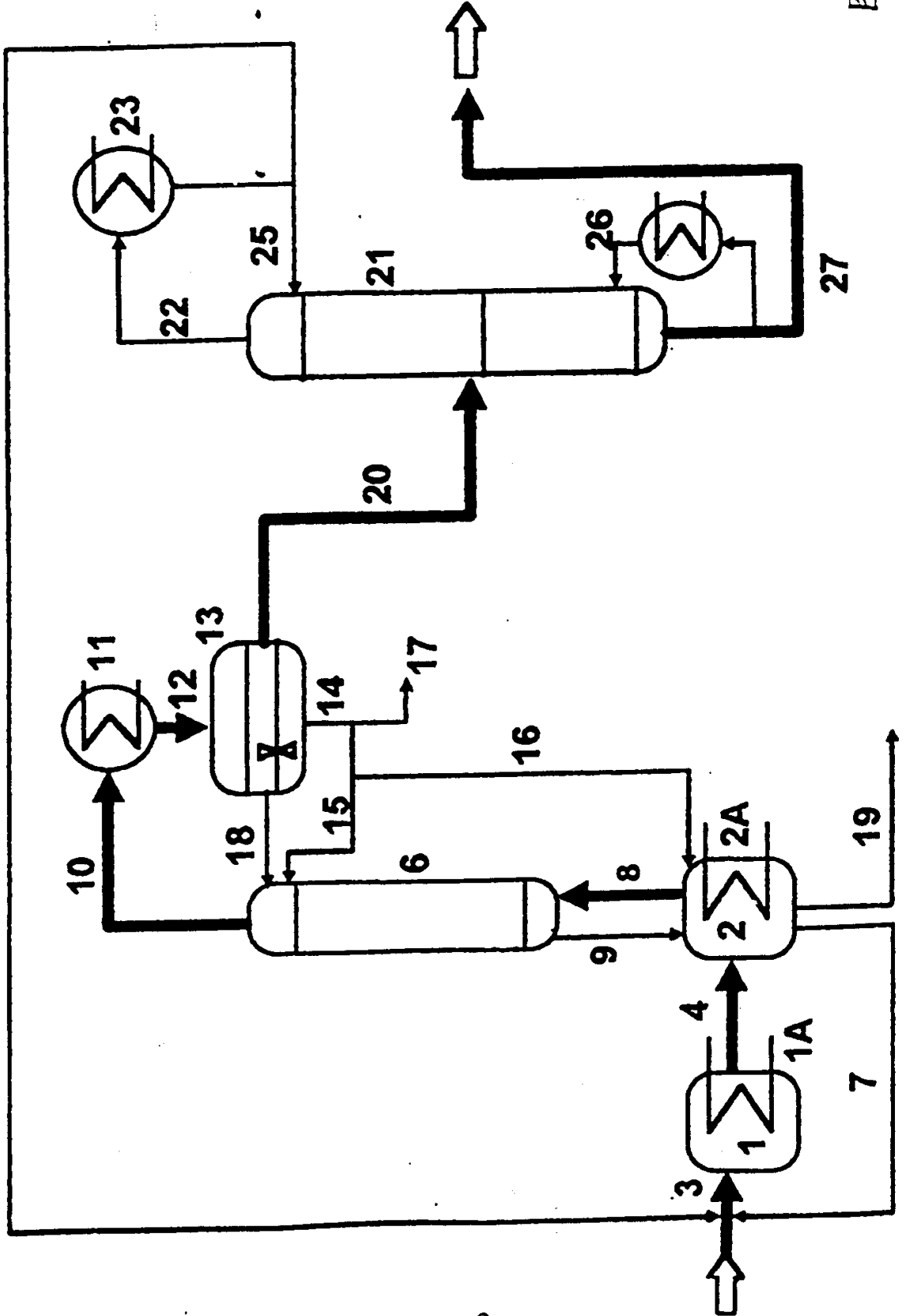


图 2