

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 57/07
C07C 57/05



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99804781.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137079C

[22] 申请日 1999.3.25 [21] 申请号 99804781.3
[30] 优先权
[32] 1998. 3. 31 [33] DE [31] 19814421.0
[86] 国际申请 PCT/EP99/02036 1999.3.25
[87] 国际公布 WO99/50222 德 1999.10.7
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.30
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 G·伯尔兹 G·纳斯特勒
J·施罗德
审查员 罗 玲

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 丙烯酸和丙烯酸酯的制备方法
[57] 摘要

制备丙烯酸和/或丙烯酸酯的方法，包括以下 A 段，和需要时的 B 段，和需要时的 C 段：A：用含有重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸冷却由制备丙烯酸的气相氧化法中得到的含有丙烯酸的气态反应混合物，而得到含有 (甲基) 丙烯酸的气态混合物。 B：分离含丙烯酸的气态混合物，给出低沸点组分和含粗丙烯酸的底部产物。 C：用一种或多种链烷醇酯化由 B 段得到的粗丙烯酸，给出包含一种或多种丙烯酸酯和一种或多种醋酸酯，一种或多种马来酸酯，及低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的酯化混合物。

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

1. 制备丙烯酸的方法，包括下面的 A 段：

A：用含有重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸将由制备丙烯酸的气相氧化法中得到的含有丙烯酸的气态反应混合物冷却到 100-190℃ 之间的温度，而得到含有丙烯酸的气态混合物。

2. 权利要求 1 中的方法，其中含有丙烯酸的气态反应混合物在 A 段中被冷却到 120 到 180℃。

3. 权利要求 1 中的方法，其中在 A 段，含有丙烯酸的气态反应混合物在喷雾冷却器中被冷却。

4. 权利要求 1 中的方法，包括下面进一步的 B 段：

B：分离含丙烯酸的气态混合物，给出低沸点组分和含粗丙烯酸的底部产物。

5. 权利要求 4 中的方法，其中 B 段的分离在蒸馏柱中进行，在蒸馏柱底部得到粗丙烯酸。

6. 权利要求 4 中的方法，其中 B 段的底部产物中得到的粗丙烯酸部分地送回 A 段的冷却段。

7. 权利要求 4 中的方法，其中 B 段中得到的粗丙烯酸被转变成纯丙烯酸。

8. 制备丙烯酸酯或其两种或多种混合物的方法，包括权利要求 1 中定义的 A 段，权利要求 4 中定义的 B 段，及进一步的 C 段：

C：用一种或多种链烷醇酯化由 B 段得到的粗丙烯酸，给出含有一种或多种丙烯酸酯和一种或多种醋酸酯，一种或多种马来酸酯，及低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的酯化混合物。

9. 权利要求 8 中的方法，包括进一步的 D 段：

D：分离酯化混合物，给出一种或多种丙烯酸酯，和含有一种或多种醋酸酯的分离混合物，以及含有一种或多种马来酸酯，低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的底部产物。

10. 权利要求 9 中的方法，包括额外的 E 段：

E: 水解分离混合物, 给出含有一种或多种链烷醇和醋酸盐的第一种水解混合物, 或

水解底部产物, 给出含有一种或多种链烷醇和马来酸盐, 丙烯酸盐, 羟基丙酸盐和聚丙烯酸盐的第二种水解混合物, 或

水解分离混合物和底部产物, 给出第一种水解混合物和第二种水解混合物的混合物。

丙烯酸和丙烯酸酯的制备方法

本发明涉及一种制备丙烯酸的方法，包括使用含重量比不多于 5% 的水的丙烯酸来冷却由制备丙烯酸的气相氧化法所得到的含有丙烯酸的气态反应混合物，从而得到一种含有丙烯酸的气态混合物。特别涉及以含重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸来冷却由制备丙烯酸的气相氧化法得到的气态反应混合物的非常普遍的用法，并涉及一种制备丙烯酸酯的方法。

由于含有高度反应性的双键和酸官能团，丙烯酸是有价值的制备聚合物的单体，例如制备适于作粘合剂的水性聚合物分散液。

制备丙烯酸的一种途径是丙烯和/或丙烯醛与氧气或含氧气的气体在催化剂的存在及高温条件下的气相氧化法，由于反应的高热量，用惰性气体和/或蒸汽稀释反应物更为有利。

这种氧化法中使用的催化剂一般是基于如钼、铬、钒和铈的氧化物的多组分氧化型体系。

然而这一方法不能得到纯丙烯酸，而只能得到除丙烯酸之外还含有副组分的气体混合物，这些组分主要是未反应的丙烯醛和/或丙烯，蒸汽，碳氧化物，氮气，氧气，醋酸，甲醛，苯甲醛，糠醛，和马来酸酐，随后需要将丙烯酸从中分离出来。

从气态反应混合物中分离丙烯酸一般通过例如使用高沸点溶剂或混合溶剂的逆流吸收和随后的一系列的蒸馏加工步骤来实现，如 DE-A21 36 396 和 DE-A 43 08 087 中所述。在 EP-B 0 009 545, US 5, 154, 800, DE-A 34 29 391 和 DE-A 21 21 123 中，首先发生水/水性丙烯酸的逆流吸收，随后是萃取或共沸蒸馏。

这些方法的缺点在于它们一般工艺复杂，耗能且吸收和萃取需要额外的有机溶剂/溶剂混合物。而这些溶剂在独立的蒸馏步骤中又要被分离出来，并且再次使用前可能需要提纯。

这些方法的另一缺点是比丙烯酸制备中产生的醋酸（含量：相对于丙烯酸量重量百分比为 0.5-10%）不得不通过复杂的蒸馏段分离出来。由于其沸点的细微差别和丙烯酸的强烈的聚合倾向，这一段一般包含许多步蒸馏，见 US 3, 844, 903。这也正是丙烯酸损失相当多的原因（试比较 EP-A 398 226）。

从丙烯酸类化合物具有高的聚合倾向这一已知事实来看，运行中有多级蒸馏加工的方法一般是不利的，因为它们加强了丙烯酸的聚合倾向。

本发明的目的之一是提供一个简单的制备丙烯酸的方法，首先它不需要额外的溶剂/吸收剂或萃取剂，第二从能量观点是有利的。

从现有技术可知，丙烯酸和一种或多种链烷醇通过酸催化酯化来制备丙烯酸酯。通常已知这样的酯化反应是平衡反应，因此反应平衡中水的存在阻止了经济的转化率。相应的，一般所用的丙烯酸实质上是无水的，酯化反应中生成的水通过蒸馏除去，理想情况下借助共沸剂。

前面已经提到，从相应的 C₃/C₄ 前体起始的丙烯酸制备的氧化法中也产生相当量的醋酸（重量百分比 0.5 到 10%）和马来酸/马来酸酐（重量百分比 0.1 到 1%）。因为在一些情况下沸点的细微差别及高温下丙烯酸的高聚合倾向，蒸馏分离上述副产物是困难且费劲的（US 3, 844, 903, DE-A 2 164 767）。

在含有醋酸的丙烯酸与链烷醇的酯化反应中，醋酸也被酯化；醋酸酯的形成增加了额外的分离负担，并且消耗了链烷醇。进一步要指出的是从酯化混合物中蒸馏分离醋酸酯，尤其是未反应的链烷醇的分离被二元共沸物的形成所阻止。

在使用例如丁醇的情况下，丁醇/醋酸丁酯共沸物在 115.8℃ 沸腾（57%丁醇）；丁醇沸点为 117.4℃，醋酸丁酯沸点为 125.6℃。

由于醋酸酯极易挥发且不能聚合，因此聚合物的制备一般需要高纯度的丙烯酸酯；即，丙烯酸酯要尽可能不含，也就是实质上不含醋酸酯。实际上，涂料分散液或粘合剂中有残留的醋酸酯的结果之一将会是有非常难闻的气味。繁复的醋酸酯去除过程（除臭）是必须的。

另外，存在于丙烯酸中的马来酸要消耗链烷醇，因为在酯化反应中也生成相应的马来酸烷基酯。

由以上引发出一个基本的问题是在丙烯酸酯制备中过量消耗链烷醇，这从经济和环境观点来看都是不利的。

因此过去为解决在气相氧化法合成丙烯酸中产生的副产物，如醋酸和水在与链烷醇酯化时所引起的问题进行了各种尝试。

例如，DE-A 20 35 228 描述了水性丙烯酸（水含量至少为 30%）在酸性催化剂，如硫酸，磺酸和/或磷酸及一种有机溶剂混合物的存在下的酯化反应。

这一方法特别的缺点在于，由于大量的水和因此导致的催化剂浓度的减小，需要使用大量的催化剂。并且据该专利称，为得到有用的转化率和酯化速率，需要使用含有芳香烃和脂肪烃的特殊的混合溶剂。成功实施这一方法的另一条件是混合溶剂还必须明显高于丙烯酸酯的沸点。

EP-A 0 398 226 提出部分冷凝丙烯氧化得到的反应气体，并将得到的“浓缩”的丙烯酸直接用于酯化，保留在反应气体中的丙烯酸通过常规方法用水洗涤被萃取出来，并通过蒸馏分离。该两段丙烯酸冷凝方法非常繁复，并且不能生产不含（甚至低含量的）醋酸的丙烯酸。如在其中的实施例中，得到的酯化混合物中仍含有重量百分比为 1.8 到 2.5% 的醋酸。

在 DE-A 16 68 362 中，用酯化方法中得到的高沸点混合物处理从丙烯的氧化得到的含丙烯酸的反应气体，这一混合物实质上包含马来酸酯，聚丙烯酸和聚丙烯酸酯。处理得到的丙烯酸溶液通过蒸馏除去低沸点物。在蒸馏柱底部得到的含丙烯酸的溶液在酸性阳离子交换剂存在下用链烷醇酯化。

这一方法的缺点是丙烯酸的加工和酯的制备工序相连，失去了制备不同酯的选择性。另外，聚丙烯酸的高沸点酯的形成，造成了链烷醇的相当量的损失，多余的聚丙烯酸要被除去。

JA 7 014 529-R 描述了从水性丙烯酸制备丙烯酸丁酯。根据该专利

描述的方法，丙烯酸被丙烯酸丁酯/丁醇混合物从水溶液中萃取。然后该萃取液，含约重量百分比 18% 的丙烯酸，约重量百分比 1% 的醋酸和重量百分比 11% 的水，用一种链烷醇酯化。

这一方法主要的缺点是大量的水和醋酸被带入酯化反应，这对于酯化反应有不利影响，破坏了酯化混合物的加工处理，并导致链烷醇的损失。

FR-B 1 452 566 涉及了用苯乙酮或三丁基磷酸酯从水溶液中萃取丙烯酸及在萃取剂存在下用过量链烷醇酯化该丙烯酸。然而相对于起始溶液中存在的丙烯酸，此方法中的丙烯酸酯的产量低于 80%。

由于存在大量的水、醋酸和/或马来酸/马来酸酐对制备丙烯酸酯有不利影响，因此制备丙烯酸酯使用的丙烯酸一般是无水且纯净的，只含有微量的醋酸和马来酸/马来酸酐。

本发明的另一目的是提供技术简单且经济的制备丙烯酸酯的方法，其中链烷醇的损失低，尽管所用的丙烯酸中存在醋酸和马来酸/马来酸酐。

我们发现本发明实现了这些目的，它提供了制备丙烯酸的方法，该方法包括下面的 A 段：

A：用含有重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸来冷却从制备丙烯酸的气相氧化法中得到的含有丙烯酸的气态反应混合物，而得到含有丙烯酸的气态混合物。

本发明中术语“含有丙烯酸的气态反应混合物”包含由制备丙烯酸的气相氧化法中得到的所有的反应混合物。

这里丙烯酸的制备用传统的方法在多组分氧化型催化剂上，在约 200 到 400℃ 下进行。虽然从原理上讲所有的已知形式的反应器都可以使用，但使用装有氧化催化剂的列管式换热器更好。其原因在于氧化方法中释放的大部分的热量能通过向冷却壁的对流和辐射而消散。

如果将丙烯/丙烯醛作为起始材料来制备丙烯酸，相应的气态反应混合物在大约 200 到 300℃ 下从气相氧化反应中得到，包含重量百分比约为

1 到 30% 的丙烯酸和以下副产物: 未反应的丙烯(重量约从 0.05 到 1%), 丙烯醛(重量约从 0.001 到 2%), 丙烷(重量约从 0.01 到 2%), 蒸汽(重量约从 1 到 30%), 碳的氧化物(重量约从 0.05 到 15%), 氮气(重量约从 0 到 90%), 氧气(重量约从 0.05 到 10%), 醋酸(重量约从 0.05 到 2%), 丙酸(重量约从 0.01 到 2%), 醛(重量约从 0.05 到 3%), 和马来酸酐(重量约从 0.01 到 0.5%)。

气态反应混合物被含有重量百分比不多于 5%, 优选不多于 3% 的水的丙烯酸一般冷却到从约 100 到约 190℃, 优选从约 120 到约 180℃, 特别地, 从约 130 到 160℃, 而得到含有丙烯酸的气态混合物。

术语“含有重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸”包含纯丙烯酸和由任一方法所得到的符合上述条件的粗丙烯酸。然而将下面描述的 B 段中得到的粗丙烯酸用于冷却更好。

更可取的是, 将用于冷却的含重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸循环使用, 特别的, 为了散热的目的, 通过传统的热交换器来循环。

优选向上述的丙烯酸中加入稳定剂, 如硫代二苯胺, 对苯二酚, 酚的化合物, 或两种或两种以上稳定剂的混合物。稳定剂优选采用硫代二苯胺, 对苯二酚或硫代二苯胺和 N-O 化合物的化合物, 如对亚硝基苯酚, 对亚硝基二乙基苯胺或四甲基哌啶-1-羟基。

关于冷却设备, 可能采用任何已知现有技术中用于此目的的设备, 优选采用文丘里雾化洗涤器或喷雾冷却器(骤冷器), 尤其是后者。

得到的包含丙烯酸的气态混合物优选在 B 段中被分离, 给出低沸点组分和粗丙烯酸(底部产物)。B 段中的分离特别在蒸馏柱中进行。

在此情况下, 含丙烯酸的冷却的气态混合物通入到蒸馏柱的底部, 通过将气态组分和低沸点物, 即主要是醋酸和水从柱顶分离出去, 而其中的丙烯酸作为粗丙烯酸在柱底得到的方式进行蒸馏。这种方法得到的粗丙烯酸一般含有重量百分比从约 0.1 到 2% 的醋酸, 重量百分比从约 0.1 到 1% 的马来酸/马来酸酐, 重量百分比从约 0.5 到 5% 的水。底部产品还含有更高沸点的物质, 如丙烯酸低聚物。

另外本发明提供了制备丙烯酸酯, 或其两种或两种以上的混合物的

方法，此方法包括本文定义的 A 段，本文定义的 B 段，和进一步的 C 段：

C：用一种或多种链烷醇酯化由 B 段得到的粗丙烯酸，给出包含一种或多种丙烯酸酯和一种或多种醋酸酯，一种或多种马来酸酯，及低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的酯化混合物。

本发明也提供了除 A 段到 C 段外，还包含 D 段的方法：

D：分离酯化混合物，给出一种或多种丙烯酸酯，和包含一种或多种醋酸酯的分离混合物，和包含一种或多种马来酸酯，及低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的底部产物。

更可取的是，接下来将分离混合物和/或底部产物进行水解，分离混合物的水解产生了第一种水解混合物，包含一种或多种链烷醇和醋酸盐。底部产物的水解产生了第二种水解混合物，包含一种或多种链烷醇和马来酸盐，丙烯酸盐，羟基丙酸盐和聚丙烯酸盐。分离混合物和底部产物的水解产生了第一种和第二种水解混合物的混合物(E 段)。

下文首先将描述本发明制备丙烯酸的方法，包括本文定义的 A 段和可选择的下一步的 B 段，以及接下来本发明制备丙烯酸酯的方法，另外又包括 C 段和非必要的 D 段及非必要的 E 段。

用于本发明方法中的蒸馏柱(柱子)不受任何特殊限制。原理上，所有具有能提供有效分离的内件的柱子都是合适的。

合适的蒸馏柱内件是所有通常用的内件，特别是淋盘与随机和/或规整排列的填料。若是淋盘，优选泡罩板，筛板，浮阀塔板和/或穿流塔板。柱子包括至少一个冷却器。合适的此类冷却器包括所有能将冷凝方法释放的热间接(在外部)消散的热交换设备或换热器。为此目的可采用所有通常用的装置，优选为列管换热器，板式换热器和空气冷却器。对于空气冷却器，合适的冷却介质为空气，其他冷却装置用液体冷却剂，特别是水。当仅使用一个冷却器时，它被安装在柱子的顶部，在此低沸点组分被冷凝出来。

有经验的工人很容易针对凝结部分的理想纯度及由此决定的冷凝部分的组分来决定所需冷却装置的数量。该组分实质上取决于柱子的分离

效率，也就是柱高和要被冷凝的从 A 段得到的气态混合物所引入的能量。

有两个或更多的冷却器时，它们被安装在柱子的不同部分。柱内的压力取决于未冷凝组分的量，优选为 0.5 到 5，特别为 0.8 到 3bar 绝对压力。

分离设备中分离出低沸点物，实质上也就是醛、醋酸和水的区域的温度为从约 25℃ 到约 50℃，优选为从约 30℃ 到约 40℃；得到粗丙烯酸处的底部（液相）的温度一般为从约 95℃ 到约 130℃，特别的从 100℃ 到 120℃。

蒸馏柱的精确的操作条件，如温度和压力，冷却器的排列和定位，柱高和柱子直径的选择，柱内有效分离内件/淋盘的数量和间距，及有效分离的柱子内件的性能，能够由有经验的工人根据特定的分离任务在本工艺通常的试验范围内决定。

在此，根据本发明，B 段以这样的方式实施，即含丙烯酸的气态混合物中的大部分丙烯酸，一般重量百分比多于 90%，在柱子底部得到。

分离方法中加入阻聚剂起到稳定作用，如 DE-A-16 18 141 中所述，阻聚剂为硫代二苯胺，一种酚类化合物，一种 N-O 化合物或它们两种或两种以上的混合物，优选采用硫代二苯胺或对苯二酚，一种硫代二苯胺和对苯二酚的混合物，对苯二酚单甲醚，对亚硝基苯酚，亚硝基二乙基苯胺或四甲基哌啶-1-羟基。

分离后得到的低沸点物从分离设备中移出，然后全部或部分的，或加或不加阻聚剂，作为回流液回到分离设备的上部以使那里含丙烯酸的气态混合物中的低沸点物的冷凝更容易。

得到的粗丙烯酸要通过现有技术已知的方法进行全部或部分的结晶或蒸馏来得到纯的丙烯酸。在此，结晶步骤的母液全部或部分的，若合适的话，和/或一部分粗丙烯酸被送回蒸馏柱。

此外，如上所述，可能将一部分或全部，优选部分的按照本发明得到的粗丙烯酸，按照现有技术中的方法提供到酯化段，如 DE-A 195 47 485 及其引用的技术中所描述的，DE-A 195 47 485 中的内容作为参考被

完全合并到本申请中。

在优选的具体实施方案中，本发明制备丙烯酸和丙烯酸酯的方法如下进行。

部分 B 段得到的粗丙烯酸在液位控制下，该液位相当于冷却段(骤冷器中)的丙烯酸的液位，被提供到骤冷器回路以冷却反应气体。该供给典型地通过一冷却设备，优选常规的换热器进行。此换热器位于骤冷器的上游。在其中，粗丙烯酸被冷却到一定温度，一般从约 40 到 100℃，优选从约 80 到 100℃，并被送回 A 段用以冷却由制备丙烯酸的气相氧化法中得到的含丙烯酸的气态反应混合物。

另一部分由 B 段得到的粗丙烯酸回到柱子，优选经过一个换热器。

剩余的粗丙烯酸直接用一种 C_1-C_{12} ，优选 C_1-C_{10} ，特别地 C_4-C_8 -链烷醇酯化。该酯化方法按照例如 DE-A 195 47 485 中的现有技术方法实施，酯化条件取决于所用的链烷醇。

优选的链烷醇为：

甲醇，乙醇，异丙醇，正丙醇，正丁醇，异丁醇，辛醇，2-乙基己醇，优选正丁醇，异丁醇和 2-乙基己醇。

酯化实施的典型的条件如下：

链烷醇：丙烯酸比例：

1: 0.7-1.2 (摩尔)

催化剂：

硫酸或磺酸，如对甲苯磺酸

催化剂用量：

重量百分比约 0.1-10%，优选重量百分比 0.5-5%，每例中基于起始材料计

稳定剂：

硫代二苯胺，对苯二酚，对苯二酚单甲醚，苯二胺，以及若需要的话，空气

稳定剂用量：

从约 100 到约 50,000ppm, 优选从约 500 到约 2000ppm, 每例中基于丙烯酸计

反应温度:

约 80-160℃, 优选约 90-130℃。

反应中的压力:

0.5-1.5bar, 优选大气压

反应时间:

从约 1 到约 10 小时, 优选从约 1 到约 6 小时

若需要的话, 可能使用共沸剂, 如环己烷或甲苯, 以除去酯化中形成的水。

实质上酯化可在大气压, 低于大气压的或高于大气压的压力下, 以连续或间歇的方式进行, 优选以连续方式进行整个方法, 即连续地实施上述 A 段到 E 段。

根据本发明如果在 B 段得到的粗丙烯酸被酯化, 产物是含有理想的丙烯酸酯和除此之外相应的醋酸酯和马来酸酯以及低聚和聚合丙烯酸酯的酯化混合物。

丙烯酸酯按常规法分离。一般地, 首先催化剂和未反应的丙烯酸通过洗涤除去, 然后分离酯化混合物, 优选通过蒸馏方法。

上述分离产生的首先是一种或多种丙烯酸酯, 其次是含有一种或多种醋酸酯的分离混合物, 以及含有一种或多种马来酸酯, 低聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯的底部产物。分离混合物和/或底部产物优选在进一步的 E 段被水解, 从而得到含有一种或多种链烷醇和醋酸盐的第一种水解混合物, 或含有一种或多种链烷醇和马来酸盐, 丙烯酸盐, 羟基丙酸盐和聚丙烯酸盐的第二种水解混合物, 或两者的混合物。反过来, 一种或多种链烷醇可随后从水解混合物中分离出来被回收或送回 C 段的酯化反应。

详细的方法优选如下:

首先, 酯化混合物通过蒸馏的方法分离而得到特别含有醋酸酯的低沸点部分和含有大部分丙烯酸酯的底部产物。接下来, 底部产物同样通过蒸馏法分离, 从上部得到丙烯酸酯。

在蒸馏分离中得到的主要含有链烷醇（从约 20 到约 70%），醋酸酯（从约 5 到 40%）和丙烯酸酯（从约 % 到 50%）的低沸点部分在沸点温度下有或无在纯化蒸馏所需酯时生成的含有马来酸酯，低聚和聚合丙烯酸酯和阻聚剂的底部产物情况下用重量百分比为从 5 到 40% 的碱金属氢氧化物水溶液，优选 NaOH 处理约 30 分钟到 10 小时。

在此，如果需要的话，低沸点部分可通过进一步的分离步骤，优选蒸馏法，被分离成主要含链烷醇和醋酸盐的顶部产物和主要含丙烯酸酯的底部产物。此反应区的顶部产物随后被水解。

得到的丙烯酸酯优选供给到酯化混合物的蒸馏处理工序中。

与碱金属氢氧化物溶液的反应（水解）可以连续或间歇方式在大气压，高于大气压或低于大气压下进行。优选使用搅拌式或管式反应器进行反应。

从得到的水解混合物中分离链烷醇取决于链烷醇的性质，即，其在水中的溶解性。水不溶的链烷醇形成第二相，可以很容易的除去。水溶性链烷醇可以被分离出来，例如通过蒸馏或通过空气或蒸汽汽提。得到的链烷醇随后用于酯化更好。蒸馏分离或汽提可以在上部装有柱子的可加热搅拌式反应器中进行。能量可以传统的方式提供（夹套加热，盘管加热，环流加热）。

汽提柱中链烷醇的汽提按传统方法实施。例如，热的（从约 40 到 80 °C）水解液可从柱子上部进料，被逆流的空气（从约 1 到约 20m³/m³）或蒸汽（从约 0.1 到约 10t/m³）汽提。链烷醇可用常规的冷凝器从汽提气体中冷凝下来，如列管式换热器或盘式换热器。

然后链烷醇被重新送回到 C 段的酯化方法。

本发明的方法有如下优点：

1. 可通过简单的工艺得到低水含量的粗丙烯酸。只需要一个分离装置，优选蒸馏柱，并且不需要外来的辅助物，如溶剂或萃取剂。
2. 由于低的聚合物污染，所用设备可以有很长的运行时间。
3. 由于可从酯化方法中得到的醋酸酯，马来酸酯和低聚及聚合丙烯酸酯中回收链烷醇，因此链烷醇的损失被限制在最小量。

在其最普遍的具体实施方案中本发明进一步提供了以含有重量百分比不多于 5% 的水的丙烯酸冷却由制备丙烯酸的气相氧化法中得到的含有丙烯酸的气态反应混合物的用法。

现在将根据一个实施例来阐明本发明。

实施例

使用氧气分子的丙烯两步催化氧化法以传统方式给出具有以下组成的气态反应混合物:

9.48%重量的丙烯酸

0.4%重量的醋酸

4.4%重量的水

0.11% 重量的丙烯醛

0.21%重量的甲醛

0.07%重量百分比的马来酸酐, 以及

丙酸, 糠醛, 丙烷, 丙烯, 氮气, 氧气, 和碳的氧化物

该气态反应混合物在喷雾冷却器(骤冷器)中通过引入含 1.5%重量的水的粗丙烯酸 (600l/h)被冷却到 140℃。在此方法中, 粗丙烯酸在换热器中循环, 确定温度为 95℃。

冷却的含丙烯酸的气态混合物经过滴液分离器(旋流分离器)被送到蒸馏柱的底部。蒸馏柱装配有 50 块穿流塔板, 并在顶部装有喷雾冷凝器。蒸馏柱顶部温度为 34℃, 底部温度为 118℃。

主要含有水和醋酸的从喷雾冷凝器得到的馏出液通过移走其含量的 20%, 再加入 300ppm 的对苯二酚, 然后作为回流又加到最顶部的塔板上。

一部分(430g/h)在柱底得到的粗丙烯酸被转移走, 一部分(250g/h)加入 1000ppm 硫代二苯胺稳定, 加到柱内第 16 塔板上, 一部分(约 5l/h)通过换热器送回到柱子的第 3 塔板上。

得到的部分粗丙烯酸根据骤冷器的液位通过位于骤冷器上游的另一热交换器, 在液位控制下被提供到该骤冷器。

转移的粗丙烯酸含有重量百分比为 96.3%的丙烯酸, 重量百分比为

0.9%的醋酸，重量百分比为 0.05%的丙酸，重量百分比为 0.4%的马来酸，重量百分比为 0.01%的丙烯醛，重量百分比为 0.3%的糠醛，重量百分比为 1.5%的水。

由三个搅拌式反应器组成的搅拌容器级联中每小时加入 500g 从骤冷器中排出的粗丙烯酸，550g 丁醇和 13g 硫酸。每个搅拌式反应器有一升的反应体积，并装有柱子，冷凝器和相分离器。反应器内反应温度为 105, 118, 112℃；压力为 700mbar。在柱子顶部得到水、丁醇和丙烯酸丁酯的混合物，它被分离成水相和有机相。有机相中加入 300ppm 硫代二苯胺，再作为回流送到蒸馏柱。

反应器的排出物 (929g/h) 被冷却到 30℃，未反应的丙烯酸和催化剂用 5% 的氢氧化钠溶液中和，再用水洗，然后混合物在装有 60 块筛板的柱内蒸馏。在第 5 板上加料。底部温度为 110℃，柱顶温度为 88℃，压力为 160mbar。

在柱顶得到的 820g/h 的馏出液被分离成有机相 (813g/h) 和水相。300ppm 的硫代二苯胺加入到 702g/h 的有机相中，然后作为回流再加入到筛板柱最上面的板上。

馏出液的有机相含有重量百分比为 8.3%的醋酸丁酯，重量百分比为 37.7%的丁醇和重量百分比为 47.7%的丙烯酸丁酯。

柱子底部的产物在另一个筛板柱 (30 块板) 中被分离成纯度为 99.7% (751g/h) 的丙烯酸丁酯，为柱顶产物，和含有马来酸二丁酯，阻聚剂和低聚/聚合丙烯酸丁酯的高沸点物，为底部产物。此分离方法中，底部温度为 108℃，柱顶温度为 80℃，压力为 100mbar。回流比为 0.6。

1170g 低沸点部分的有机相和 420g 蒸馏底部产物的混合物在搅拌式反应中和 30% 浓度的氢氧化钠溶液 (2400g) 回流下加热两小时。水解反应结束后生成的丁醇在低于大气压 (500mbar) 下通过蒸馏经柱子 (10 个泡罩板) 从反应器中分离出去。冷凝液被分离成水相和丁醇相 (935g)。用此方法可能回收约 80% 的丁醇理论量。