

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 295 627 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 69/54
C 07 C 67/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 343 028 8
(31) 89-10483

(22) 24.07.90
(32) 03.08.89

(44) 07.11.91
(33) FR

(71) siehe (73)

(72) Esch, Marc; Colin, Nadine; Guenez, Dominique; Maraval, Michel, FR

(73) NORSOLOR S. A., 92080 PARIS LA DEFENSE, 18, Place des Reflets, Tour Aurore Cedex 5, FR

(74) Reitsötter, Kinzebach u. Partner, Patentanwälte, Sternwartstraße 4, W - 8000 München 80, DE

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten

(55) Verfahren; Herstellung; Ester; Acrylate; Methanol; Ethanol; Destillation; Reinigung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten, ausgehend von einer wäßrigen Acrylsäurelösung und einem niedrigsiedenden Alkohol durch Veresterung in flüssiger Phase in einem Reaktor bei einer Temperatur von 50 bis 110°C in Anwesenheit von wenigstens einem Veresterungskatalysator, wobei die vom Reaktor abgeführten Reaktionsprodukte, bestehend aus einer Mischung aus niedrigsiedendem Acrylat, Wasser und unumgesetzten Ausgangsverbindungen, in eine Destillationskolonne geführt werden und wobei das niedrigsiedende Acrylat am Kopf der Kolonne gewonnen und einer Reinigungsvorrichtung zugeführt wird. Die wäßrige Acrylsäurelösung wird in den Boden der Destillationskolonne eingeführt, wo sie einer azeotropen Destillation unterworfen wird, wobei das am Fuß der Kolonne anfallende, mit Acrylsäure angereicherte Produkt anschließend derart in den Reaktor zurückgeführt wird, daß das Molverhältnis von Acrylsäure zu niedrigsiedendem Alkohol am Eingang zum Reaktor im Bereich von 0,5 bis 4,5 liegt. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, niedrigsiedende Acrylsäureester in hoher Ausbeute ohne vorherige Reinigung der Acrylsäure herzustellen.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten, ausgehend von einer wäßrigen Acrylsäurelösung und einem niedrigsiedenden Alkohol, durch Veresterung in flüssiger Phase in einem Reaktor (4) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 110°C und in Anwesenheit von wenigstens einem Veresterungskatalysator, wobei die vom Reaktor (4) abgeführten Reaktionsprodukte, bestehend aus einem Gemisch aus niedrigsiedendem Acrylat, Wasser und unumgesetzten Ausgangsverbindungen, in eine Destillationskolonne (2) geführt werden und wobei das niedrigsiedende Acrylat am Kopf der Kolonne (2) gewonnen und einer Reinigungsvorrichtung zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Acrylsäurelösung in der Destillationskolonne (2) einer azeotropen Destillation unterworfen wird, wobei das am Fuß der Kolonne (2) erhaltene, mit Acrylsäure angereicherte Produkt anschließend wieder dem Reaktor (4) so zugeführt wird, daß das Molverhältnis von Acrylsäure zu niedrigsiedendem Alkohol am Eingang des Reaktors (4) im Bereich von 0,5 bis 4,5 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das niedrigsiedende Acrylat ausgewählt ist unter Methylacrylat und Ethylacrylat und der Alkohol ausgewählt ist unter Methanol und Ethanol.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Acrylsäurelösung 50 bis 70 Gew.-% reine Acrylsäure enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Destillation in der Kolonne (2) azeotrop erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rücklaufverhältnis von niedrigsiedendem Acrylat am Kopf der Kolonne (2) im Bereich von 0,2 bis 4 liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Reaktor (4) nur die vom Fuß der Kolonne (2) stammende Acrylsäure zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von der aus der Kolonne (2) stammenden Acrylsäure zu der in den Reaktor (4) recyclierten Acrylsäure im Bereich von 0,1 bis 0,25 liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis von frischer Acrylsäure zu frischem Alkohol im Bereich von 0,5 bis 1 liegt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten, ausgehend von einer wäßrigen Acrylsäurelösung und einem niedrigsiedenden Alkohol. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung des Acrylsäuremethyl- oder Acrylsäureethylesters durch Veresterung einer wäßrigen Acrylsäurelösung mit Methanol oder Ethanol in flüssiger Phase.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, niedrigsiedende Acrylate (Methyl- oder Ethylacrylate) durch Veresterung von gereinigter Acrylsäure mit einem niedrigsiedenden Alkohol herzustellen. Dabei ist es gemäß einem ersten Verfahren erforderlich, die Ausgangsacrylsäurelösung zu reinigen, die mindestens 50% Acrylsäure enthält, verdünnt mit Wasser (höchstens 50%), und die im allgemeinen außerdem Verunreinigungen, die durch die Herstellung der Acrylsäure bedingt sind, insbesondere Essigsäure und Aldehyde, in geringen Mengen enthält. Die Anwesenheit von Wasser in Acrylsäure ist für deren Veresterung nachteilig, weil die Esterbildung aufgrund der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes im Sinne der Hydrolyse benachteiligt ist. Die Umwandlung der Acrylsäure erfolgt daher in so geringem Maße, daß eine kostspielige Recyclierung unumgesetzter Säure und unumgesetzten Alkohols erforderlich ist. Eine herkömmliche Methode zur Reinigung der wäßrigen Acrylsäurelösung besteht beispielsweise darin, eine extraktive azeotrope Destillation vorzunehmen, wobei man als geeignetes azeotropes Lösungsmittel beispielsweise Methylisobutylketon verwendet. Nach Behandlung der wäßrigen Acrylsäurelösung in einer Reinigungsvorrichtung enthält man im allgemeinen eine gereinigte Acrylsäure mit einer Reinheit von 98%, die eine geringe Menge an Wasser enthält und die als Ausgangsprodukt für die Veresterung verwendet werden kann. Die gereinigte Acrylsäure wird dann in einer zweiten Stufe direkt in die Veresterungsvorrichtung eingeführt, in die gleichzeitig ein niedrigsiedender Alkohol (Methanol oder Ethanol) eingespeist wird. Die Veresterung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 110°C in Anwesenheit wenigstens eines Veresterungskatalysators und unter Atmosphärendruck oder geringfügig erhöhtem Druck. Die aus dem Reaktor abgeleiteten Reaktionsprodukte, bestehend aus einer Mischung von Acrylat, Wasser und unumgesetzten Ausgangsverbindungen, werden dann in den Boden einer Destillationskolonne eingeleitet. Im unteren Teil der Kolonne gewinnt man ein Gemisch aus Acrylsäure, Wasser und hochsiedende Verunreinigungen, die aus der Produktion der Acrylsäure und/oder der Veresterungsreaktion stammen. Dieser Flüssigkeitsstrom wird dann recycliert und in den Veresterungsreaktor geleitet, um sicherzustellen, daß der

Reaktor zusätzlich zu der aus der Reinigungsvorrichtung stammenden Acrylsäure mit den anderen Ausgangsprodukten für die Veresterung beschickt wird. Am Kopf der Kolonne wird ein Gemisch aus Acrylat, Wasser und Alkohol gewonnen, das dann einer Reinigungsvorrichtung zugeführt wird, wobei in einer ersten Stufe ein Waschen mit Wasser vorgesehen ist, um das Acrylat von unumgesetztem Alkohol abzutrennen. Dann erfolgt eine Destillation der erhaltenen wäßrigen Phase, um den Alkohol wiederzugewinnen, der anschließend wieder der Reaktion zugeführt wird. Weiter ist eine Destillation der erhaltenen organischen Phase vorgesehen, wobei diese Destillation es ermöglicht, zunächst niedrigsiedende Verunreinigungen und anschließend hochsiedende Verunreinigungen zu entfernen, wobei man schließlich eine Acrylatlösung mit mindestens 99% reinem Acrylat erhält.

Der Nachteil dieser Methode besteht in der Notwendigkeit, eine Reinigungseinheit aus teuren und aufwendigen Apparaten vorzusehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und die kontinuierliche Herstellung von Methylacrylat oder Ethylacrylat ohne Verwendung einer Reinigungsvorrichtung für die wäßrige Acrylsäurelösung ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das unter Bezug auf die Fig. 1 beschrieben wird und das die kontinuierliche Herstellung von niedrigsiedenden Acrylaten ermöglicht, ausgehend von einer wäßrigen Acrylsäurelösung und einem niedrigsiedenden Alkohol, wobei die Veresterung in flüssiger Phase im Reaktor 4 bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 110°C in Anwesenheit von wenigstens einem Veresterungskatalysator erfolgt und wobei die vom Reaktor 4 abgeführten Reaktionsprodukte, bestehend aus einem Gemisch aus niedrigsiedendem Acrylat, Wasser und unumgesetzten Ausgangsverbindungen, in den Boden einer Destillationskolonne 2 geführt werden und wobei das niedrigsiedende Acrylat am Kopf der Destillationskolonne 2 gewonnen und einer Reinigungsvorrichtung zugeführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Acrylsäurelösung in den Boden der Destillationskolonne 2 eingeführt wird, wo es einer azeotropen Destillation unterworfen wird, wobei das am Fuß der Kolonne 2 erhaltene, mit Acrylsäure angereicherte Produkt wieder in den Reaktor 4 zurückgeführt wird, derart, daß das Molverhältnis von Acrylsäure zu niedrigsiedendem Alkohol am Eingang zum Reaktor 4 im Bereich von etwa 0,5 bis 4,5 liegt.

Die wäßrige Acrylsäurelösung, die als Ausgangsprodukt für die Herstellung des niedrigsiedenden Acrylats dient, umfaßt vorzugsweise 50 bis 70% reine Acrylsäure, die mit Wasser verdünnt ist (etwa 30 bis 50%) und die geringe Mengen an Verunreinigungen enthält, die aus der Herstellung der Acrylsäure stammen. Die Originalität der vorliegenden Erfindung beruht auf der Tatsache, daß die wäßrige Acrylsäure vor ihrer Einspeisung in den Veresterungsreaktor nicht mehr in einer eigenen Reinigungsvorrichtung gereinigt werden muß, sondern direkt über eine Leitung 1 in die Destillationskolonne 2 geleitet werden kann, die zur Trennung der vom Veresterungsreaktor 4 abgeleiteten Produkte dient. Es ist deshalb möglich azeotrope Lösungsmittel, wie Methylisobutylketon, anzuwenden.

Der Ausgangsalkohol (Methanol oder Ethanol), der direkt über eine Leitung 5 in den Veresterungsreaktor 4 eingeleitet werden kann, kann eine bestimmte Menge Wasser enthalten. Dieser Alkohol wird als „frischer Alkohol“ bezeichnet. Im Gegensatz zu dem recyclierten Alkohol, der aus der Reinigung der dem Reaktor entnommenen Reaktionsprodukte stammt und der in den Reaktor 4 über eine Leitung 12 geführt wird. Die beiden Alkoholzufüsse dienen dazu, den Reaktor mit dem Rohrprodukt für die Veresterung zu versorgen. Die eigentliche Reaktion erfolgt in flüssiger Phase in wenigstens einem Veresterungsreaktor 4, der insbesondere ein röhrenförmiger Festbettreaktor sein kann, bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 110°C, vorzugsweise 80 bis 100°C. Eine zu hohe Reaktionstemperatur führt zu einer Polymerisation der Acrylsäure, während bei einer zu niedrigen Reaktionstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist.

Der Druck im Inneren des Reaktors 4 liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3 Bar.

Als Veresterungskatalysatoren kann man stark saure, kationische Harze, die zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen, verwenden.

Die Veresterungsreaktion erfolgt darüber hinaus vorzugsweise in Anwesenheit von wenigstens einem Polymerisationsinhibitor, um die Gefahr einer eventuellen Polymerisation der Acrylsäure zu verringern. Erfindungsgemäß brauchbare Inhibitoren sind solche, die üblicherweise verwendet werden, beispielsweise Hydrochinon oder der Monomethylether von Hydrochinon.

Die Verweilzeit der Produkte im Reaktor 4 beträgt vorzugsweise etwa 1 bis 5 h.

Die vom Veresterungsreaktor 4 abgeführten Reaktionsprodukte werden über eine Leitung 6 in den Boden einer Destillationskolonne 2 mit mindestens fünf Böden eingespeist. Diese ist dazu bestimmt, einerseits die wäßrige Acrylsäurelösung und andererseits die vom Reaktor abgeleiteten Reaktionsprodukte, bestehend aus einem Gemisch aus Methylacrylat, Wasser, unumgesetzten Ausgangsverbindungen und bestimmten Verunreinigungen aus der Herstellung der Acrylsäure oder des Esters, aufzunehmen.

Die in der Destillationskolonne 2 enthaltenen Produkte werden einer azeotropen Destillation unterworfen, die auf der Bildung niedrigsiedender Azeotrope aus Wasser/Acrylat und Wasser/Alkohol beruht und die die Anreicherung der hochsiedenden Verbindungen, insbesondere Acrylsäure, am Boden der Kolonne und die Gewinnung einer Mischung aus niedrigsiedenden Verbindungen, insbesondere niedrigsiedendem Acrylat, Alkohol und Wasser, am Kopf der Kolonne ermöglicht. Die Temperatur am Kopf der Kolonne 2 liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 60 bis 95°C. Die Temperatur am Fuß der Kolonne, die im Bereich von etwa 90 bis 120°C liegt, ist bestimmend für die Erschöpfung der niedrigsiedenden Verbindungen sowie für den Veresterungsgrad und die Bildung hochsiedender Verbindungen.

Die azeotrope Destillation ermöglicht einerseits den rohen Ester, d. h. den unmittelbar nach der Veresterung erhaltenen Ester, der noch keiner Reinigung unterzogen wurde, von der noch enthaltenen Acrylsäure zu trennen und andererseits ein Abziehen von Wasser aus dem Reaktor 4, wodurch die Veresterungsreaktion im Reaktor begünstigt wird. Um darüber hinaus die Destillation von Wasser in der Kolonne 2 zu begünstigen und die Destillation der Säure zu vermeiden, ist es erforderlich, am Kopf der Kolonne einen Rückfluß an gewaschenem niedrigsiedendem Acrylat, d. h. ein von Wasser und Alkohol befreites Acrylat, vorzusehen. Der Rückfluß an gewaschenem Acrylat erfolgt aus einer Waschkolonne 8, in deren unteren Teil die Destillationsprodukte vom Kopf der Kolonne 2 eingespeist werden, d. h. im wesentlichen ein Gemisch aus niedrigsiedendem Acrylat, unumgesetztem Alkohol und Wasser aus der Veresterungsreaktion oder der auf die Kolonne 2 aufgegebenen wäßrigen Acrylsäurelösung. Zweck der Waschkolonne ist es, das niedrigsiedende Acrylat zu waschen, d. h. es von einem großen Teil des Wassers und von Alkohol zu befreien, wobei am Kopf der Waschkolonne 8 das niedrigsiedende gewaschene Acrylat gewonnen wird. Ein Teil des gewaschenen Acrylats wird über eine Leitung 9 zum Kopf der Destillationskolonne 2 zurückgeführt. Der Rückfluß an niedrigsiedendem gewaschenem Acrylat, der am Kopf der Kolonne 2 vorgesehen ist, um die Bildung der kombinierten Azeotrope Ester/Wasser und Alkohol/Wasser zu begünstigen, wird in Abhängigkeit von der in der Kolonne vorhandenen Menge an Wasser eingestellt. Erfindungsgemäß liegt der Rücklauf vorzugsweise im Bereich von etwa 0,2 bis 4. Die Acrylsäure, die sich am Boden der Destillationskolonne 2 anreichert, hat einen Gehalt von etwa 50 Gew.-% reiner Acrylsäure und etwa 8 bis 20 Gew.-% Wasser. Der verbleibende Teil besteht im wesentlichen aus hochsiedenden Verunreinigungen aus der Acrylsäureproduktion oder der Veresterungsreaktion. Ein Teil dieses Produktstromes wird vom Reaktor 4 über eine Leitung 3 abgeleitet, der andere Teil wird über eine Leitung 22 in eine Vorrichtung geführt, die eine Trennkolonne 23 und einen Verdampfer üblicher Art am Ende umfaßt. Die hochsiedenden Nebenprodukte werden am Boden des Verdampfers über eine Leitung 25 abgeführt und die am Kopf der Kolonne 23 gewonnene, von hochsiedenden Verunreinigungen befreite Acrylsäure wird dem Reaktor 4 über eine mit der Leitung 3 verbundene Leitung 24 zugeführt. Die als Ausgangsprodukt für die Veresterung dienende Acrylsäure stammt ausschließlich vom Fuß der Kolonne 2 und es gibt demzufolge keine direkte Einsparung in den Veresterungsreaktor 4. Der Recyclisierungsgrad, der dem Eintrag an Acrylsäure von der Destillationskolonne 2 entspricht, welche als „frische Acrylsäure“ bezeichnet wird, bezogen auf den Eintrag an recyclierter Acrylsäure in den Reaktor 4 über die Leitung 3 liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,25.

Der dem Reaktor 4 über die Leitung 3 zugeführte Acrylsäurefluß ist so, daß das Molverhältnis von Acrylsäure zu dem gesamten in den Reaktor 4 eingespeisten niedrigsiedenden Alkohol im Bereich von etwa 0,5 bis 4,5 liegt. Die Tatsache, daß die Säure am Eingang des Reaktors 4 im Überschuß vorliegen kann, ermöglicht eine höhere Reaktionstemperatur, was eine bessere Ausbeute zur Folge hat. Unter dem gesamten, dem Reaktor 4 zugeführten Alkohol versteht man die Summe aus recycliertem Alkohol, der von der Reinigung der Reaktionsprodukte stammt und dem Reaktor 4 über die Leitung 12 zugeführt wird, und frischem Alkohol, der dem Reaktor 4 über die Leitung 5 direkt zugeführt wird. Darüber hinaus erfolgt die Zufuhr der frischen Ausgangsprodukte derart, daß das Molverhältnis von frischer Acrylsäure zu frischem Alkohol vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis 1 liegt.

Das Gemisch, das im wesentlichen aus niedrigsiedendem Acrylat, unumgesetztem Alkohol und Wasser besteht und das am Kopf der Destillationskolonne 2 gewonnen wird, wird über eine Leitung 7 in den unteren Bereich der Waschkolonne 8 eingeführt, die dazu dient, das niedrigsiedende Acrylat von einem großen Teil darin enthaltenen Wassers und Alkohols abzutrennen. Am Boden der Kolonne 8 gewinnt man ein Produkt, das aus einem Wasser-Alkohol-Gemisch besteht, das man über eine Leitung 10 einer Kolonne 11 zur Wiedergewinnung von Alkohol zuführt, die eine Trennung des Wassers von Alkohol ermöglicht, wobei der Alkohol am Kopf der Kolonne 11 gewonnen und anschließend dem Reaktor 4 über eine Leitung 12 zugeführt wird. Das sich am Boden der Kolonne 11 ansammelnde Wasser wird über eine Leitung 14 in den Kopf der Kolonne 8 zurückgeführt. Der verbleibende Teil wird von der Vorrichtung über eine Leitung 13 abgezogen.

Am Kopf der Waschkolonne 8 wird das gewaschene, niedrigsiedende Acrylat gewonnen, das aber noch mit Nebenprodukten der Reaktion verunreinigt ist. Ein Teil des niedrigsiedenden gewaschenen Acrylats wird dann in den Kopf der Destillationskolonne 2 zurückgeführt, und die verbleibende Menge wird über eine Leitung 15 in eine Trennkolonne 16 eingespeist, die es ermöglicht, das Acrylat von niedrigsiedenden Nebenprodukten abzutrennen, insbesondere Formaldehyd, Acrolein, Aceton und Acetaten. Diese werden am Kopf der Kolonne 16 über eine Leitung 17 abgeführt. Am Fuß der Kolonne 16 wird das niedrigsiedende Acrylat gewonnen, das noch hochsiedende Verunreinigungen enthält, insbesondere Maleinsäure, Essigsäure, und Dimere aus der Acrylsäuresynthese sowie Verbindungen aus der Veresterungsreaktion, insbesondere Alkylalkoxypropionat, Alkylacryloxypropionat und Alkylmaleat, wobei die Alkylgruppe eine Methyl- oder Ethylgruppe ist. Das am Fuß der Kolonne 16 ausgetragene Produkt wird dann über eine Leitung 18 in eine Trennkolonne 19 geführt. Am Fuß der Kolonne 19 werden hochsiedende Nebenprodukte gewonnen, die über eine Leitung 20 abgeführt werden. Am Kopf der Kolonne 19 wird das niedrigsiedende Acrylat mit einem Gehalt von mindestens 99 Gew.-% an reinem Acrylat gewonnen, das anschließend über eine Leitung 21 abgeführt wird.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

In einer Vorrichtung (wie in der Fig. 1 schematisch beschrieben) wird Ethylacrylat durch Veresterung von Acrylsäure und Ethanol in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators bei einer Temperatur von 80°C hergestellt. Der Druck im Inneren des Veresterungsreaktors beträgt 2 Bar.

In der Tabelle I ist der Materialfluß der wesentlichen Produkte zu den einzelnen Vorrichtungsteilen sowie deren Zusammensetzung in Gew.-% angegeben. Es bedeuten

F1: den Fluß an frischem Ethanol, das dem Reaktor 4 über die Leitung 5 zugeführt wird;

F2: die wäßrige Acrylsäurelösung, die der Kolonne 2 über die Leitung 1 zugeführt wird;

F3: den Fluß an recyclierter Acrylsäure, die dem Reaktor 4 über die Leitung 3 zugeführt wird;

- F4: den Fluß an hochsiedenden Nebenprodukten, die vom Verdampfer über die Leitung 25 abgeführt werden;
 F5: den Fluß an Destillationsprodukten, die am Kopf der Destillationskolonne 2 austreten und der Trennkolonne 8 über die Leitung 7 zugeführt werden;
 F6: den Fluß an von Wasser und Alkohol befreitem Ethylacrylat, das am Kopf der Extraktionskolonne 8 austritt und über die Leitung 9 in den Kopf der Destillationskolonne 2 zurückgeführt wird;
 F7: den Fluß an Wasser, das vom Boden der Trennkolonne 11 über die Leitung 13 abgeführt wird;
 F8: den Fluß an Ethanol, das dem Reaktor 4 über die Leitung 12 wieder zugeführt wird;
 F9: den Fluß an niedrigsiedenden Nebenprodukten, die vom Kopf der Trennkolonne 16 über die Leitung 17 abgeführt werden;
 F10: den Fluß an reinem Ethylacrylat, das am Kopf der Trennkolonne 19 erhalten und über die Leitung 21 abgeführt wird.

Die Gesamtausbeute an Ester im Betrieb, die mit einer Vorrichtung gemäß der Figur erhalten wurde, beträgt 97,6%, bezogen auf die eingesetzte Molmenge an Säure.

Tabelle I

Fluß	Durchsatz in kg/h	Zusammensetzung (Gew.-%)					
		Acrylsäure	Ethyl- acrylat	Alkohol	Wasser	Summe der niedrig- siedenden Verbindungen	Summe der hoch- siedenden Verbindungen
F1	2037	—	—	94	6	—	—
F2	5550	58	—	—	34	2,28	5,72
F3	22800	45,12	1,79	3,17	16,62	1,04	32,36
F4	200	14,7	0,8	0,6	0,5	—	83,4
F5	22800	—	66,78	18,34	12,18	2,83	0,17
F6	4800	—	92,35	—	2,6	4,95	0,1
F7	1800	2,3	0,005	0,005	97,69	—	—
F8	7875	—	14,84	74,26	8,69	2,12	0,09
F9	260	—	42	0,37	3,2	54,43	—
F10	4370	—	99,93	0,063	0,0027	0,061	—

Beispiel 2

In einer Vorrichtung (wie in Fig. 1 schematisch beschrieben) wird Methylacrylat durch Veresterung von Acrylsäure und Methanol bei einer Temperatur von 85°C und in Anwesenheit von 1,2 l eines Harzes als Veresterungskatalysator hergestellt. Die Verweilzeit der Produkte im Reaktor beträgt 9 min. Die Temperatur am Kopf der Destillationskolonne 2 beträgt 64°C, die Siedetemperatur 98°C und der Druck im Inneren der Kolonne 2 600 mmHg (8×10^4 Pa).

In der nachfolgenden Tabelle II sind der Durchsatz der wesentlichen Produkte bei den einzelnen Vorrichtungsteilen sowie ihre Zusammensetzung in Gew.-% angegeben.

F1, F2, F3, F5 und F6 haben die oben im Beispiel 1 angegebenen Bedeutungen.

Die Gesamtausbeute an Ester beträgt bei diesem Versuch 98,7%, bezogen auf die molare Menge eingesetzter Säure.

Tabelle II

Fluß	Durchsatz in g/h	Zusammensetzung (Gew.-%)					
		Acrylsäure	Ethyl- acrylat	Alkohol	Wasser	Summe der niedrig- siedenden Verbindungen	Summe der hoch- siedenden Verbindungen
F1	48,4	—	—	100	—	—	—
F2	104,0	64,89	—	—	32,10	2,7	0,31
F3	699	63,31	0,1	0,33	18,25	1,38	16,63
F5	847,3	—	90,11	1,58	7,67	0,6	0,04
F6	505,9	—	99,57	—	0,01	0,01	0,41

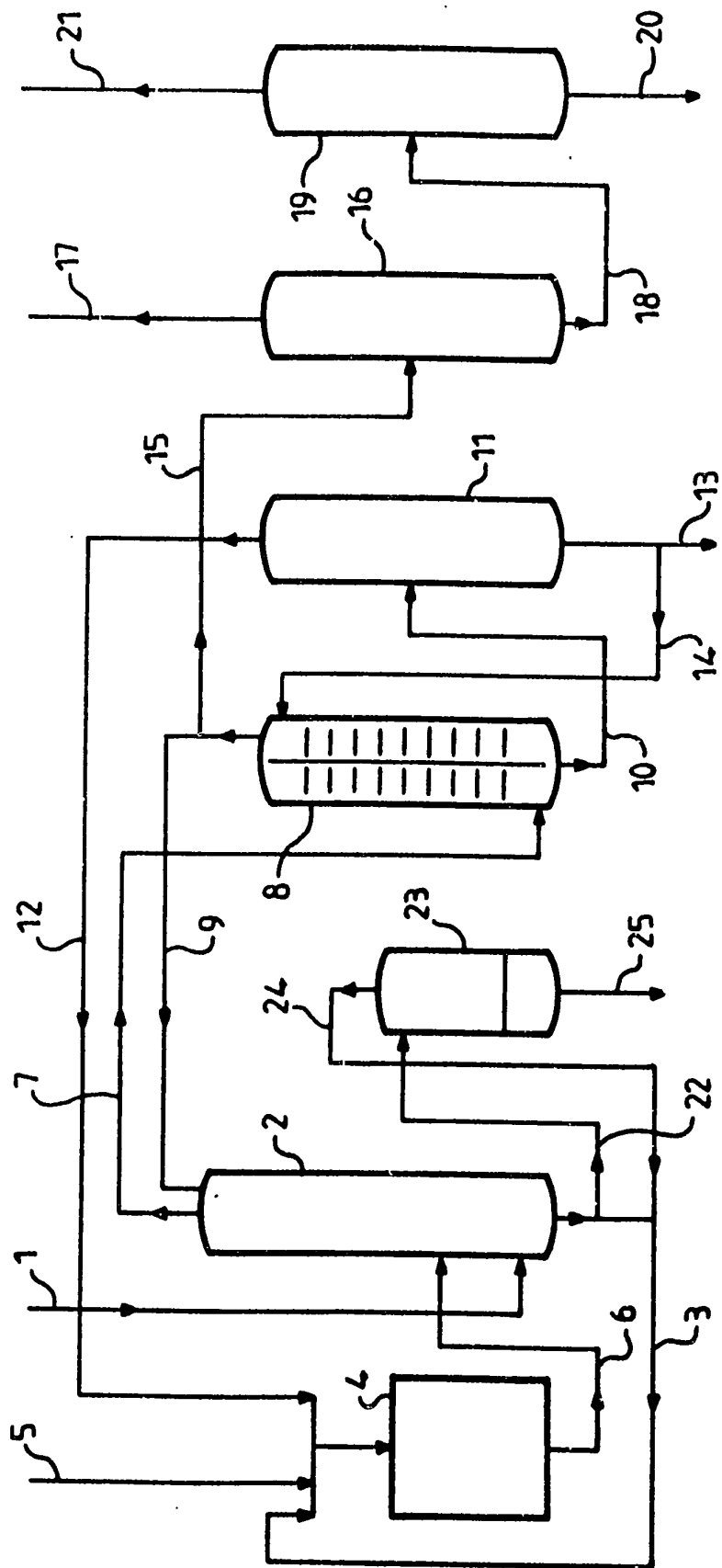


FIG. 1