



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92101702.2

[51] Int.Cl⁵

C07C 69 / 54

[43] 公开日 1992 年 8 月 19 日

[22] 申请日 92.3.17

[71] 申请人 侯玉里

地址 100031 北京市西城区犏儿胡同 45 号

[72] 发明人 侯玉里 李春茂

C07C 67 / 30 C07C 67 / 54

说明书页数: 5 附图页数: 1

[54] 发明名称 丙烯酸酯类废油再生工艺

[57] 摘要

本发明涉及丙烯酸酯类废油再生工艺。本发明使用大工业生产丙烯酸酯的废油作为原料,该废油含有烷氧基丙酸烷基酯,在三级反应釜中进行催化反应,催化反应温度高于各该丙烯酸烷基酯的沸点,反应釜内压力为 0.5~1 个大气压,加入催化剂使发生脱醇反应,最后再在精馏塔内精馏得到 95~99.5% 纯度的丙烯酸烷基酯。本发明回收产品的收率和纯度高,工艺简单。

<20>

权 利 要 求 书

1、丙烯酸酯废油的再生工艺，其特征在于：作为原料的丙烯酸酯的成分含量如下（重量%）：

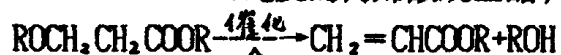
烷氧基丙酸烷基酯（ $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ）……75

丙烯酸烷基酯（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ）……5

以上两种成分的R基相同，R为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基；

其它杂质及水……20

将以上原料在1号反应釜、2号反应釜和3号反应釜内进行3级催化反应，催化反应以硫酸（98% H_2SO_4 ）作为催化剂，从1号反应釜到3号反应釜所加入的催化剂量顺序为1：125；1：250；1：500（重量比），使发生脱醇反应，最后在精馏塔内进行精馏，催化反应温度和精馏温度高于相应的丙烯酸烷基酯的沸点，反应釜和精馏塔间压力为0.5～1个大气压，最后得到95～99.5%纯度的丙烯酸烷基酯，其反应式如下：



式中R为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基。

2、按照权利要求1所说的工艺，其特征在于：处理丙烯酸正丁酯废油时，从1号反应釜到3号反应釜的催化反应温度顺序为：210℃；190℃和158℃，精馏塔塔底149℃，塔顶158℃。反应釜及精馏塔内压力为0.8公斤/平方厘米，得到丙烯酸正丁酯和正丁醇。

3、按照权利要求1所说的工艺，其特征在于：处理丙烯酸甲酯废油时，从1号反应釜到3号反应釜的催化反应温度顺序为：170℃；145℃；100℃，精馏塔塔底100℃，塔顶85℃。反应釜及精馏塔内压力为0.6公斤/平方厘米，得到丙烯酸甲酯和甲醇。

4、按照权利要求1所说的工艺，其特征在于：处理丙烯酸乙酯废油时，从1号反应釜到3号反应釜的催化反应温度顺序为：180℃；160℃；118℃，精馏塔塔底120℃，塔顶102℃。反应釜及精馏塔内压力为0.7公斤/平方厘米，得到丙烯酸乙酯和乙醇。

5、按照权利要求1所说的工艺，其特征在于：处理丙烯酸异辛酯废油时，从1号反应釜到3号反应釜的催化反应温度顺序为：270℃；240℃；

225℃，精馏塔塔底225℃，塔顶219℃。反应釜及精馏塔内压力为0.8公斤/平方厘米，得到丙烯酸异辛酯和异辛醇。

6、按照权利要求1所说的工艺，其特征在于：处理丙烯酸羟乙酯废油时，从1号反应釜到3号反应釜的催化反应温度顺序为：160℃；140℃；90℃，精馏塔塔底90℃，塔顶97℃。反应釜及精馏塔内压力为0.9公斤/平方厘米，得到丙烯酸2-羟乙酯和羟乙醇。

丙烯酸酯类废油再生工艺

本发明涉及有机化学中不形成含杂原子官能团反应的领域，特别是丙烯酸酯类废油再生工艺。

在丙烯酸酯生产中产生的废油中含有约 75（重量）%的烷氧基丙酸烷基酯，相应的丙烯酸烷基酯 5（重量）%，其它杂质及水约 20（重量）%。这些废油一般弃去不用或作烧掉处理，使许多有用物质得不到利用，污染了环境，并且降低丙烯酸酯大工业经济效益。目前也未看到简便的处理丙烯酸酯类废油的再生方法。

本发明目的在于：提供一种丙烯酸酯类废油再生工艺，该工艺能从废油以简单工艺提出相应的丙烯酸酯。

本发明目的是这样达到的：所用作为原料的丙烯酸酯类废油的成分含量如下（重量）%：

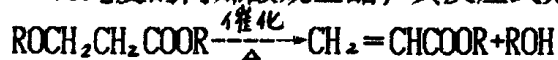
烷氧基丙酸烷基酯（ $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ）……75

丙烯酸烷基酯（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ）……5

以上两种成分的 R 基相同，R 为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基；

其它杂质及水……20

将以上原料在 1 号反应釜、2 号反应釜和 3 号反应釜内进行 3 级催化反应，催化反应以硫酸（98% H_2SO_4 ）作为催化剂，从 1 号反应釜到 3 号反应釜所加入的催化剂量顺序为 1：125；1：250；1：500（重量比），使发生脱醇反应，最后在精馏塔内进行精馏，催化反应温度和精馏温度高于相应的丙烯酸烷基酯的沸点，反应釜和精馏塔间压力为 0.5～1 个大气压，最后得到 95～99.5% 纯度的丙烯酸烷基酯，其反应式如下：



式中 R 为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基。这样，从以上任一种丙烯酸烷基酯的废油中就可回收相应的丙烯酸烷基酯了，从而本发明目的就完全达到了。

以下结合附图与实施例对本发明进行详细说明。

附图 1 是本发明工艺流程图。

本发明所用丙烯酸酯类废油原料是丙烯酸酯大工业生产厂弃去或将烧掉的废油，这种废油根据原来所生产的丙烯酸酯类而所含成分不同，例如生产丙烯酸甲酯所产生的废油只含有甲氧基丙酸甲酯以及少量丙烯酸甲酯，用这种废油只能回收丙烯酸甲酯。本发明所用废油成分及含量（重量）%如下：

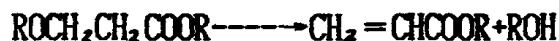
烷氧基丙酸烷基酯（ $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ）-----75

丙烯酸烷基酯（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ）-----5

以上两种成分的 R 基相同，R 为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基；

其它杂质及水-----20

将以上丙烯酸酯类废油在 1 号反应釜、2 号反应釜和 3 号反应釜内进行 3 级催化反应，催化反应以硫酸（98% H_2SO_4 ）作为催化剂，从 1 号反应釜到 3 号反应釜所加入的催化剂量顺序为 1：125；1：250；1：500（重量比），使发生脱醇反应，最后在精馏塔内进行精馏，催化反应温度和精馏温度高于相应的丙烯酸烷基酯的沸点，反应釜和精馏塔间压力为 0.5～1 个大气压，最后得到 95～99.5% 纯度的丙烯酸烷基酯，其反应式如下：



式中 R 为甲基、乙基、正丁基、异辛基或羟乙基，副产物为烷基醇。

从附图 1 可见，在 1 号反应釜内加入丙烯酸酯类废油和作为催化剂的硫酸（ H_2SO_4 ），其重量比例为 125：1，催化反应后生成 50～60% 纯度的丙烯酸酯类，进入 2 号反应釜，加入上述催化剂，其重量比例为 250：1，在 2 号釜内催化反应后生成 65～70% 纯度的丙烯酸酯类，进入 3 号反应釜进行催化反应，其余未反应或不反应物返回 1 号釜，在 3 号釜内加入与进料重量比为 500：1 的上述催化剂进行催化反应，3 号釜也可有 2 个，附图 1 就是配备 2 个 3 号反应釜的例子，在 3 号釜内反应后生成 75～80% 纯度的丙烯酸酯类，其余未反应或不反应物返回 1 号釜，然后进入精馏塔精馏，精馏塔可以有 2 座，附图 1 就是配备 2 个精馏塔的例子。反应釜和精馏塔的加热温度在各该丙烯酸酯的沸点之上，反应釜和精馏塔内压力为 0.5～1 大气压，最后产生 95～99.5% 纯度的丙烯酸烷基酯，产生的副产品烷基醇集中在

一起或者使进入3号釜，并与丙烯酸按分子量计算比例混合继续反应，生成相应丙烯酸烷基酯。

根据丙烯酸烷基酯内的烷基R的不同，其催化温度也略有差异，因为它们的沸点各不相同。催化温度如表1：

表1

	1号釜	2号釜	3号釜	精 馏 塔	
				顶温	底温
丙烯酸甲酯	115~175℃	90~155℃	85~135℃	<82℃	85~135℃
丙烯酸乙酯	135~195℃	110~175℃	105~155℃	<103℃	105~155℃
丙烯酸正丁酯	180~220℃	153~200℃	148~180℃	<150℃	148~180℃
丙烯酸异辛酯	248~288℃	220~268℃	216~265℃	<215℃	216~265℃
丙烯酸2-羟乙酯	110~170℃	85~150℃	80~130℃	<78℃	80~130℃

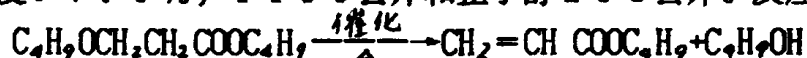
本发明丙烯酸酯类废油回收工艺有许多优点：

- 1) 采用多次加催化反应，提高收率，最终纯度达到95~99.5%；
- 2) 工艺简单，便于操作；
- 3) 使废油再生，提高经济效益，减少环境污染。

实施例1：

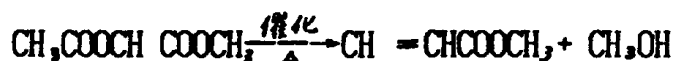
用本发明工艺处理丙烯酸正丁酯废油，使用1号反应釜和2号反应釜各一个、3号反应釜2个，都是2吨容量，精馏塔2个，高12米，丙烯酸正丁酯废油与浓硫酸重量比例在第1反应釜、第2反应釜、第3反应釜顺序为125：1；250：1；500：1。丙烯酸正丁酯废油为2012公斤，浓硫酸在三个

反应釜内先后用 16.5 + 8.2 + 4 公斤共 28.7 公斤。在 3 个反应釜中，催化反应温度顺序为 210℃，190℃，158℃，精馏塔顶温 158℃，底温 149℃。反应釜和精馏塔内压力为 0.8 公斤/平方厘米。得到丙烯酸正丁酯（纯度 97.5%）1100 公斤和正丁醇 206 公斤。反应式如下：



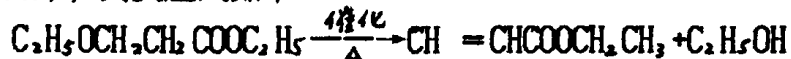
实施例 2：

用本发明废油回收工艺处理丙烯酸甲酯废油。使用 1 号反应釜和 2 号反应釜各一个，3 号反应釜 2 个，都是 2 吨容量，精馏塔 2 个，高 12 米。丙烯酸甲酯废油与浓硫酸重量比例在第 1 反应釜、第 2 反应釜第 3 反应釜顺序为 125:1；250:1；500:1。丙烯酸甲酯废油为 2010 公斤，在三个反应釜内浓硫酸顺序用 16.4 + 8 + 4.5 公斤共 28.5 公斤。在 3 个反应釜中，催化反应温度顺序为：170℃；145℃；100℃，精馏塔塔底 100℃，塔顶 85℃。反应釜和精馏塔内压力为 0.6 公斤/平方厘米，得到丙烯酸甲酯 1103 公斤（纯度 98.4%），甲醇 204 公斤。其反应式如下：



实施例 3：

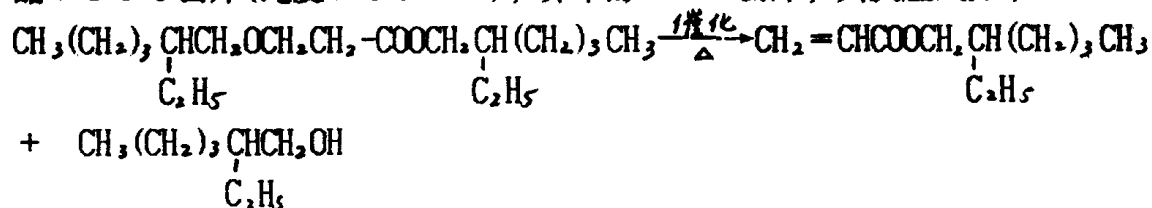
用本发明废油回收工艺处理丙烯酸乙酯废油。设备及催化剂浓硫酸用量与实施例 1 和 2 相同。丙烯酸乙酯废油 2006 公斤，浓硫酸先后加入 16 公斤 + 8 公斤 + 4 公斤共 28 公斤，在三个反应釜中，催化反应温度顺序为 180℃；160℃；118℃，精馏塔塔底 120℃，塔顶 102℃。反应釜和精馏塔内压力为 0.7 公斤/平方厘米，得到丙烯酸乙酯 1099 公斤（纯度 98.9%），乙醇 200 公斤，其反应式如下：



实施例 4：

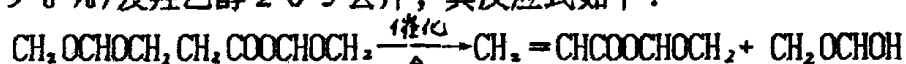
用本发明废油回收工艺处理丙烯酸异辛酯废油。设备及废油对浓硫酸比例与实施例 1 和 2 相同。丙烯酸异辛酯废油为 2024 公斤，浓硫酸先后加入 16.5 公斤 + 8 公斤 + 4.5 公斤共 29 公斤，在三个反应釜中，催化反应温度顺序为 270℃；240℃；225℃，精馏塔塔底 225℃，塔顶

219℃。反应釜和精馏塔内压力为0.8公斤/平方厘米，得到丙烯酸异辛酯1108公斤(纯度98.7%)，异辛醇210公斤，其反应式如下：



实施例5：

用本发明废油回收工艺处理丙烯酸羟乙酯废油。设备和废油对浓硫酸比例与实施例1相同。反应釜和精馏塔内压力为0.8公斤/平方厘米，丙烯酸2-羟乙酯废油2020公斤，浓硫酸先后加入16.5公斤+8公斤+4.5公斤共29公斤。在三个反应釜中，催化反应温度顺序为160℃；140℃；90℃，精馏塔塔底90℃，塔顶77℃。得到丙烯酸2-羟乙酯1102公斤(纯度98%)及羟乙醇205公斤，其反应式如下：



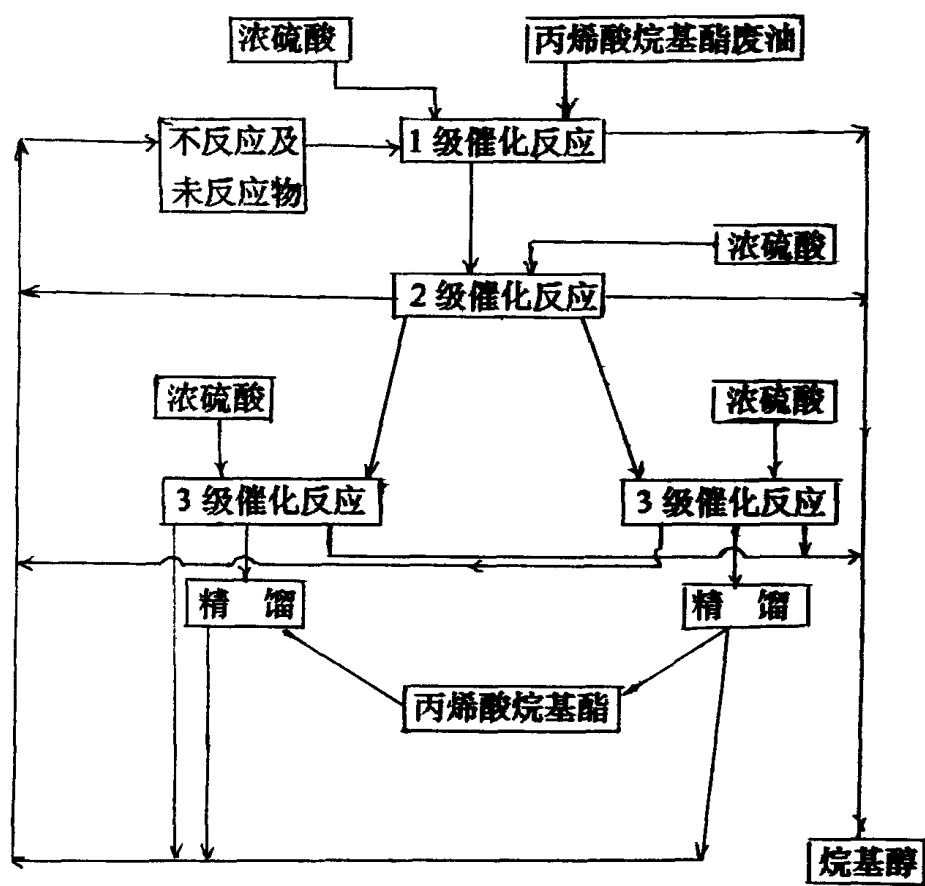


图 1