

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00809024.6

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347146C

[22] 申请日 2000.6.12 [21] 申请号 00809024.6

[30] 优先权

[32] 1999.6.17 [33] US [31] 08/987,829

[32] 1999.7.26 [33] US [31] 09/361,395

[86] 国际申请 PCT/US2000/016040 2000.6.12

[87] 国际公布 WO2000/078702 英 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.17

[73] 专利权人 联合碳化化学及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 F·霍 L·A·帕特森

C·B·泰利斯

[56] 参考文献

WO98/42904A1 1998.11.26

US5900125A 1999.5.4

CN1218029A 1999.6.2

审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

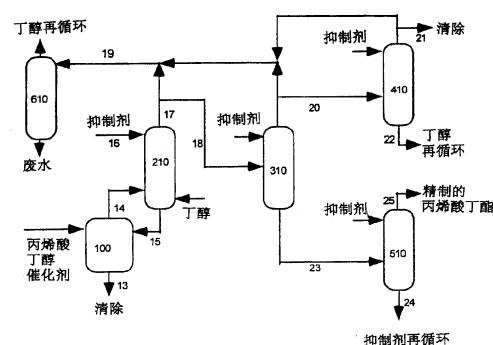
权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

进行平衡限制反应的方法

[57] 摘要

本发明涉及进行平衡限制反应的方法，如酯化反应和醇解反应。采用单一反应区和包含精馏区和汽提区的酸分离塔。单一反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物。可控制和调节由酸分离塔向单一反应区中供应排出的塔底馏分的供应率以提供酸分离塔和单一反应区稳定而有效的操作。



1. 一种使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种酯产物的方法，该方法包括：

使至少一种含羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下在单一反应区中进行反应，反应区保持在足以产生至少一种酯产物的反应条件下，所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物；

从所述单一反应区中排出蒸气，将所述排出的蒸气引入酸分离塔的下部，所述酸分离塔包含精馏区，该精馏区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的上方，还包含汽提区，该汽提区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的下方，在所述精馏区提供包含所述至少一种酯产物的塔顶馏出物馏分和在所述汽提区包含水与所述至少一种羧酸的塔底馏分；

从酸分离塔中排出塔底馏分并通过控制装置供应至少一部分所排出的塔底馏分至所述单一反应区，足以提供所述酸分离塔和所述单一反应区稳定的和有效的操作；和

从酸分离塔排出塔顶馏出物馏分并从塔顶馏出物馏分中回收所述至少一种酯产物，

其特征在于：

与包含于所述含醇原料中的醇相同或不同的至少一种醇被引入所述酸分离塔中，在酸分离塔的塔底与引入所述酸分离塔所述排出蒸气的位置之间的区域中引入，引入的这种醇的量应足以提供所述酸分离塔稳定的和有效的操作。

2. 根据权利要求1的方法，其中，醇为新鲜的醇。

3. 根据权利要求1的方法，其中，醇为再循环使用的醇。

4. 根据权利要求1-3任一项的方法，其中的酯化为2-4个碳原子

的羧酸与 1-12 个碳原子的醇进行。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中, 醇为正丁醇, 羧酸为丙烯酸。

6. 根据权利要求 1—3 任一项的方法, 其中所述的羧酸由式 $R'C(O)OH$ 表示, 所述的醇由式 $R''OH$ 表示, 所述的酯产物由式 $R'C(O)OR''$ 表示, 其中, R' 为含 1-8 个碳原子的烃基, R'' 为含 1-12 个碳原子的烃基。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 同时产生丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中, 从单一反应区中以气相回收丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中从单一反应区中以气相回收丙烯酸丁酯, 而以液体物流从单一反应区回收丙烯酸乙基己酯。

10. 根据权利要求 1-3 任一项的方法, 其中所述的至少一种含羧酸的原料包括含乙酸、丙烯酸二聚物和/或其它迈克尔加成重质成分的粗丙烯酸物流。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中, 所述粗丙烯酸物流包含大于 0.5wt% 的乙酸、丙烯酸二聚物和/或其它迈克尔加成重质成分。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述的至少一种含醇的原料包括含丁基醚的粗丁醇物流。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述的至少一种含羧酸的原料和/或至少一种含醇的原料包含由采用类似平衡限制反应的方法生产的含重质残余物的物流。

14. 根据权利要求 1-3 任一项的方法, 其中, 酯化催化剂为硫酸、磺酸或酸性交换树脂。

15. 根据权利要求 13 的方法, 其中, 在单一反应区中存在的水量低于 1wt%。

16. 权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其中:

所述至少一种羧酸是不饱和的;

将酸分离塔的至少一部分排出的塔顶流出物馏分引入至至少一个分流蒸馏塔中, 以提供包含所述低沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物和包含所述至少一种不饱和酯产物和所述高沸点副产物的塔底馏分, 并且, 将至少一种聚合抑制剂引入所述至少一种分流蒸馏塔中;

来自至少一个分流蒸馏塔的塔顶馏出物馏分被排出并引入至少一个醇回收蒸馏塔, 以提供一种包含所述低沸点副产物的塔顶馏出物和包含所述至少一种醇的塔底馏分, 并且, 将至少一种聚合抑制剂引入所述至少一种醇回收蒸馏塔中;

从至少一个醇回收蒸馏塔中排出塔底馏分, 并排出塔顶馏出物馏分;

从至少一个分流蒸馏塔中排出塔底馏分并引入至少一个酯蒸馏塔中, 以提供包含所述至少一种不饱和酯产物的塔顶馏出物馏分和包含所述高沸点副产物和至少一种聚合抑制剂的塔底馏分, 并且, 向所述至少一个酯蒸馏塔中引入至少一种聚合抑制剂和/或在向所述至少一个酯蒸馏塔中引入所述排出的塔底馏分之前从至少一个分流蒸馏塔排出塔底馏分;

从至少一个酯蒸馏塔中排出所述的塔底馏分, 并将其至少一部分供应至酸分离塔, 至少一个分流蒸馏塔和/或至少一个醇回收蒸馏塔, 其数量应足以减少或消除所述不饱和羧酸和/或所述不饱和酯产物的聚合; 和

从至少一个酯蒸馏塔中排出所述的塔顶馏出物馏分。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中, 在将所述排出的塔底馏分引入酯蒸馏塔之前, 来自分流蒸馏塔的排出的塔底馏分, 至少一种新鲜的抑制剂被供给酸分离塔, 分流蒸馏塔, 和/或酯蒸馏塔。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中, 所述的新鲜抑制剂相同或不同。

19. 根据权利要求 16 的方法, 其中, 至少一部分由醇蒸馏塔排出的塔底馏分被再循环, 并且, 至少一部分由醇蒸馏塔排出的塔顶馏出物馏分被清除。

20. 权利要求 1 的方法, 其中:

将至少一部分从酸分离塔中排出的塔顶流出物馏分排出并供应至至少一个分流蒸馏塔中, 以提供包含所述低沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物和包含所述至少一种酯产物和所述高沸点副产物的塔底馏分;

从至少一个分流蒸馏塔中排出塔底馏分并引入至至少一个酯蒸馏塔, 以提供一种包含所述至少一种酯产物的塔顶馏出物和包含所述高沸点副产物的塔底馏分;

从至少一个酯蒸馏塔中排出所述的塔底馏分(和所述的塔顶馏出物馏分);

从至少一个分流蒸馏塔中排出所述的塔顶馏出物馏分并引入至少一个醇回收蒸馏塔中, 以提供包含所述低沸点副产物的塔顶馏出物和包含所述至少一种醇的塔底馏分;

从至少一个醇回收蒸馏塔中排出塔底馏分, 并将其至少一部分供应至所述酸分离塔, 供应的区域位于酸分离塔的底部与所述排出的蒸气引入酸分离塔的位置之间, 其数量应足以提供所述酸分离塔和/或所述单一反应区稳定和有效的操作; 和

从至少一个醇回收蒸馏塔中排出所述的塔顶馏出物馏分。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中, 至少一部分由酯蒸馏塔排出

的塔底馏分被再循环,并且,至少一部分由醇蒸馏塔排出的塔顶馏出物馏分被清除。

22. 根据权利要求 1-3 任一项的方法,其中将至少一部分(i) 从酸分离塔排放的塔顶馏出物馏分, (ii) 从至少一个分流蒸馏塔排放的塔顶馏出物馏分, 和/或(iii) 由至少一个醇回收蒸馏塔排放的塔顶馏出物馏分引入水蒸馏塔中, 以提供一种包含所述至少一种醇的塔顶馏出物馏分和包含水的塔底馏分, 从水蒸馏塔排放所述的塔底馏分, 以及从水蒸馏塔排放所述的塔顶馏出物馏分并将其至少一部分供应至所述酸分离塔, 引入的区域位于酸分离塔的底部与来自单一反应区排出的蒸气引入酸分离塔和/或所述单一反应区的位置之间。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中, 至少一种由水蒸馏塔排放的塔底馏分被清除。

24. 根据权利要求 1-3 任一项的方法, 其中冷凝和倾析来自酸分离塔的塔顶馏出物馏分, 并再循环 10-90wt%的有机层和 50-100wt%的水层至酸分离塔的上部用于回流。

25. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述的单一反应区包含一种清除物流, 其包含丙烯酸和丙烯酸丁酯, 所述的清除物流用分离器处理, 选择性地再循环回收的丙烯酸和丙烯酸丁酯至所述方法中。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 所述分离器为扫壁蒸发器。

27. 根据权利要求 1-3 任一项的方法, 其中单一反应区的温度是 100 至 160℃。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述的单一反应区的温度是 125 至 150℃。

29.根据权利要求 1-3 任一项的方法，其中单一反应区的压力是 0.01 至 100 bar。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中单一反应区的压力是 0.1 至 10bar。

31. 根据权利要求 29 的方法，其中单一反应区的压力是 15 bar。

进行平衡限制反应的方法

本申请为美国专利申请第 09/335,341 号(申请日 1999 年 6 月 17 日)的部分继续申请。

发明领域

本发明涉及通过平衡限制反应如酯化反应和醇解反应(或酯交换反应)生产反应产物的方法。本发明特别适用于酯化反应,如制备羧酸酯,例如丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯。

发明背景

平衡限制反应通常涉及两种或多种反应物进行反应而产生至少一种产物,并通常产生联产物。为了实现对所需产物更大的转化率,已提出了各种技术如从反应溶媒中移走联产物和/或产物,以保持反应趋向生成产物。

平衡限制反应可在单一反应器中进行,将产物从反应溶媒中选择性地移走,或者在多个反应器中进行,其中,在反应器阶段的每一段中将产物从反应溶媒中分离出来。一种类型的单一反应器方法公开于美国专利 3,700,726 中,该文献公开了一种制备乙二醇醋酸酯的方法,其中,反应器的操作温度为约 150-225℃,压力为约 25-150 psia,在催化剂作用下使低级醋酸烷基酯与二醇醚反应,所述催化剂选自醇铝、醇钛和二烷基锡氧化物。从反应器中排出蒸气并进行蒸馏以回收联产物醇和塔底馏分,将塔底馏分再再循环至反应器中。从反应器中排出液体,使其在约 130-180℃下操作的闪蒸塔中进行闪蒸。来自闪蒸塔的塔顶馏出物包含产物酯,将其经蒸馏进行纯化,而包含催化剂的来自闪蒸塔的残液被再循环至反应器中。

另一种类型的单一反应器方法公开于美国专利 4,280,010 中,该文献公开了一种用于制备丙烯酸烷基酯的连续生产方法,该反应不采用醚,是使丙烯酸与具有 C1-C4 的链烷醇在液相中进行反应,它们的摩

尔比为 1:1 至 1:2。该方法在 80-130℃ 下进行, 压力为 100-760mm Hg, 反应中采用硫酸或有机磺酸作为催化剂, 形成的丙烯酸烷基酯通过蒸馏进行纯化。作为蒸发的一部分, 丙烯酸烷基酯、反应水和未反应的链烷醇的共沸混合物从接近安装在反应区上的第一蒸馏区的上部蒸出。

目前, 欧洲专利申请 0 733 617 公开了另一种类型的单一反应器方法, 该方法公开了在给质子催化剂存在下, 在均相的液体且无溶剂的相中使链烷醇与(甲基)丙烯酸进行连续酯化反应, 其中, 在反应中产生的水和产生的烷基酯作为含水共沸物经安装于反应区上的精馏区的上部连续分离出去, 塔顶的压力为 0.1-1 大气压, 得到纯的(甲基)丙烯酸酯。

欧洲专利申请 0 779 268 公开了一种从酯化反应混合物中回收基本上不含丙烯酸的丙烯酸正丁酯的方法, 该方法是包括对来自酯化反应器的丙烯酸、丙烯酸正丁酯、正丁醇与水的汽化混合物进行蒸馏, 冷凝汽化混合物, 得到有机相和水相的第一冷凝物。然后, 将部分有机相和水相加至丙烯酸分离塔。对来自丙烯酸分离塔的正丁醇、丙烯酸正丁酯与水的共沸混合物进行蒸馏, 含水回流比为 8.5:1-17:1。从蒸馏塔中移走丙烯酸塔底物流, 并再循环至酯化反应器中。将一部分有机相进行回流对于丙烯酸分离塔的操作来说是有害的(参见第 13 页 56 行至 14 页 5 行)。将塔顶馏出物混合物冷凝, 得到第二冷凝物, 其被分离成富含丙烯酸正丁酯的有机相和水相。然后, 排出基本上不含丙烯酸的富含丙烯酸正丁酯有机相。在分离水解回收装置和裂化反应器中处理后回收和再循环其它的反应物。

通常, 当反应器在单一反应器中进行时, 为获得所需转化率采用的停留时间导致单位体积产物所需较大的反应器体积。进而, 通常产生大量的蒸气除去产物和联产物, 汽化后的反应物被回收并返回反应器中, 导致能耗显著增加。反应物自身的回收可能造成不同的问题或需要更复杂的分离设计。在某些情形下, 为使产物汽化以将其排出, 提高温度, 这导致不希望发生的副反应和/或采用低于大气压的压力, 这进一步增加了操作成本。

因此, 人们仍然在寻找进行平衡限制反应的方法以在进行反应时

能够减少总反应器体积和反应器的数量,减少反应物回收问题,提供所追求的转化率,无需显著的能耗,如过度的温度或过高的真空。

发明的公开

本发明的方法涉及在单一反应区中使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应从而产生至少一种酯产物的方法,其中,反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分,如迈克尔加成重质成分,并足以汽化至少一部分其中产生的酯产物。包含精馏区和汽提区的酸分离塔提供(在精馏区)了包含至少一种酯产物的塔顶馏分,其包含水和至少一种羧酸的塔底馏分,其中,至少一部分塔底馏分通过控制装置供向单一反应区,足以提供酸分离塔和单一反应区稳定和有效的操作。通常在最终仅生成一种酯产物,而本发明的方法使得可同时形成两种或多种酯产物。例如,丙烯酸可与乙醇与丁醇的混合物进行反应而生产相应的丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。

本发明的方法部分涉及使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种酯产物,该方法包括:

a. 使至少一种含羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下在单一反应区中进行反应,反应区保持在足以产生至少一种酯产物的反应条件下,所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分,并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物;

b. 从所述单一反应区中排出蒸气,将所述排出的蒸气引入酸分离塔的下部,所述酸分离塔包含精馏区,该精馏区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的上方,还包含汽提区,该汽提区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的下方,提供(在所述精馏区)包含所述至少一种酯产物的塔顶馏出物馏分和(在所述汽提区)包含水与所述至少一种羧酸的塔底馏分;

c. 从酸分离塔中排出塔底馏分并通过控制装置供应至少一部分所排出的塔底馏分至所述单一反应区,足以提供酸分离塔和单一反应区稳定的和有效的操作;和

d. 从酸分离塔排出塔顶馏出物馏分并从塔顶馏出物馏分中回收

所述至少一种酯产物。

在此实施方案中,较低纯度的进料物流,例如包含二丁基醚的粗丁醇物流或包含高浓度丙烯酸二聚物或其它迈克尔加成重质成分的粗丙烯酸物流可用于本发明的方法中,由其它采用类似平衡限制反应的方法,如聚集平衡限制方法产生的含重质残余物的物流也可使用。同样,在该实施方案中,根据用于形成产物/水共沸物,如丙烯酸丁酯/水共沸物所需的水比例,可控制和调节由酸分离塔向单一反应区中供应排出的塔底馏分的供应率。如果该比率太低,则在单一反应区中的液体含量将因产物如丙烯酸丁酯浓度的聚集而升高,导致单一反应区不能有效地进行操作。如果该比率太高,则通过丙酸丁氧基酯(BBP)/水共沸物,过量的水将从单一反应区除去副产物如 BBP,这造成在酸分离塔中 BBP 浓度较高,导致酸分离塔的操作不稳定并且效率下降。

本发明的方法也部分涉及使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种酯产物的方法,该方法包括:

a. 使至少一种含羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下在单一反应区中进行反应,反应区保持在足以产生至少一种酯产物的反应条件下,所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分,并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物;

b. 从所述单一反应区中排出蒸气,将所述排出的蒸气引入酸分离塔的下部,所述酸分离塔包含精馏区,该精馏区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的上方,还包含汽提区,该汽提区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的下方,提供(在所述精馏区)包含所述至少一种酯产物的塔顶馏出物馏分和(在所述汽提区)包含水与所述至少一种羧酸的塔底馏分;

c. 向所述酸分离塔中在酸分离塔的塔底与引入所述酸分离塔所述排出蒸气的位置之间的区域中引入至少一种醇,这种醇可与包含于所述含醇原料中的醇相同或不同,引入的这种醇的量应足以提供所述酸分离塔稳定和有效的操作,如减少或消除在所述酸分离塔中的泡沫;

d. 从酸分离塔中排出塔底馏分并通过控制装置供应至少一部分所排出的塔底馏分至所述单一反应区,足以提供酸分离塔和单一反应

区稳定的和有效的操作；和

e. 从酸分离塔排出塔顶馏出物馏分并从塔顶馏出物馏分中回收所述至少一种酯产物。

在此实施方案中，通过向酸分离塔中在酸分离塔的塔底与引入所述酸分离塔所述排出蒸气的位置之间的区域中引入或者新鲜或者再循环使用的醇而使酸分离塔具有操作稳定性。不仅对于操作稳定性和有效性来说，而且对于在塔顶馏出物中减少羧酸漏出来说，控制在蒸馏塔基中的发泡均是很重要的。发泡可能会源于在酸分离塔中不稳定的组成区域和/或高碱再循环率。

本发明的方法还部分涉及使至少一种不饱和羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种不饱和酯产物的方法，该方法包括：

a. 使至少一种含不饱和羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下在单一反应区中进行反应，反应区保持在足以产生至少一种不饱和酯产物的反应条件下，所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种不饱和酯产物；

b. 从所述单一反应区中排出蒸气，将所述排出的蒸气引入酸分离塔的下部，所述酸分离塔包含精馏区，该精馏区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的上方，还包含汽提区，该汽提区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的下方，提供(在所述精馏区)包含所述至少一种不饱和酯产物、低沸点副产物、高沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物馏分，提供(在所述汽提区)包含水和所述至少一种不饱和羧酸的塔底馏分，将至少一种聚合抑制剂引入所述酸分离塔；

c. 从酸分离塔中排出塔底馏分并通过控制装置供应至少一部分所排出的塔底馏分至所述单一反应区，足以提供酸分离塔和单一反应区稳定的和有效的操作；

d. 从酸分离塔中排出塔顶流出物馏分并将至少一部分排出的塔顶流出物馏分供应至至少一个分流(splitter)蒸馏塔中，以提供包含所述低沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物和包含所述至少一种不饱和酯产物和所述高沸点副产物的塔底馏分，并且，将至少一种聚

合抑制剂引入所述至少一种分流蒸馏塔中;

e. 从至少一个分流蒸馏塔中排出塔顶馏出物馏分并引入排出的塔顶馏出物馏分至至少一个醇回收蒸馏塔, 以提供一种包含所述低沸点副产物的塔顶馏出物和包含所述至少一种醇的塔底馏分, 并且, 将至少一种聚合抑制剂引入所述至少一种醇回收蒸馏塔中;

f. 从至少一个醇回收蒸馏塔中排出塔底馏分(且回收至少一部分所述塔底馏分)和塔顶馏出物馏分(并清除至少一部分塔顶馏出物馏分);

g. 从至少一个分流蒸馏塔中排出塔底馏分并将排出的塔底馏分引入至少一个酯蒸馏塔中, 以提供包含所述至少一种不饱和酯产物的塔顶馏出物馏分和包含所述高沸点副产物和至少一种聚合抑制剂的塔底馏分, 并且, 向所述至少一个酯蒸馏塔中引入至少一种聚合抑制剂和/或在向所述至少一个酯蒸馏塔中引入所述排出的塔底馏分之前从至少一个分流蒸馏塔排出塔底馏分;

h. 从至少一个酯蒸馏塔中排出包含至少一种聚合抑制剂的塔底馏分, 并供应至少一部分排出的塔底馏分至酸分离塔, 至少一个分流蒸馏塔和/或至少一个醇回收蒸馏塔, 其数量应足以减少或消除所述不饱和羧酸和/或所述不饱和酯产物的聚合; 和

i. 从至少一个酯蒸馏塔中排出包含所述至少一种不饱和酯产物的塔顶馏出物馏分。

在此实施方案中, 通过再循环来自至少一个酯蒸馏塔中的包含聚合抑制剂的排出的塔底馏分至酸分离塔、至少一个分流蒸馏塔和/或至少一个醇回收蒸馏塔, 使聚合抑制剂重复用于本发明的方法中。除了成本更为降低外, 聚合抑制剂在各种蒸馏塔中的再循环控制了不希望发生的聚合反应, 例如, 如果不加以抑制的话, 活泼单体如丙烯酸和丙烯酸丁酯易于通过自由基聚合形成聚合物。本发明的方法进一步使成本更为降低, 再循环物流返回了用于裂化的重质成分至反应器中。

本发明的方法还部分涉及使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种酯产物的方法, 该方法包括:

a. 使至少一种含羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下在单一反应区中进行反应, 反应区保持在足以产生至少一种

酯产物的反应条件下,所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分,并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物;

b. 从所述单一反应区中排出蒸气,将所述排出的蒸气引入酸分离塔的下部,所述酸分离塔包含精馏区,该精馏区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的上方,还包含汽提区,该汽提区位于所述排出的蒸气引入所述酸分离塔的位置的下方,提供(在所述精馏区)包含所述至少一种酯产物、低沸点副产物、高沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物馏分,提供(在所述汽提区)包含水和所述至少一种羧酸的塔底馏分;

c. 从酸分离塔中排出塔底馏分并通过控制装置供应至少一部分所排出的塔底馏分至所述单一反应区,足以提供酸分离塔和单一反应区稳定的和有效的操作;

d. 从酸分离塔中排出塔顶流出物馏分并将至少一部分排出的塔顶流出物馏分供应至至少一个分流蒸馏塔中,以提供包含所述低沸点副产物和所述至少一种醇的塔顶馏出物和包含所述至少一种酯产物和所述高沸点副产物的塔底馏分;

e. 从至少一个分流蒸馏塔中排出塔底馏分并引入排出的塔底馏分至至少一个酯蒸馏塔,以提供一种包含所述至少一种酯产物的塔顶馏出物和包含所述高沸点副产物的塔底馏分;

f. 从至少一个酯蒸馏塔中排出塔底馏分(且回收至少一部分所述塔底馏分)和塔顶馏出物馏分(包含至少所述的一种酯产物);

g. 从至少一个分流蒸馏塔中排出塔顶馏出物馏分并将排出的塔顶馏出物馏分引入至少一个醇回收蒸馏塔中,以提供包含所述低沸点副产物的塔顶馏出物和包含所述至少一种醇的塔底馏分;

h. 从至少一个醇回收蒸馏塔中排出塔底馏分,并供应至少一部分排出的塔底馏分至所述酸分离塔,供应的区域位于酸分离塔的底部与所述排出的蒸气引入酸分离塔的位置之间,其数量应足以提供所述酸分离塔稳定和有效的操作,如减少或消除在所述酸分离塔和/或所述单一反应区中的发泡;和

i. 从至少一个醇回收蒸馏塔中排出塔顶馏出物馏分(并清除至少

一部分排出的塔顶馏出物馏分)。

在该实施方案中, 通过从至少一个醇回收蒸馏塔将包含未反应醇的排出的塔底馏分再循环至所述酸分离塔使未反应的醇重复使用, 引入的区域位于酸分离塔的底部与来自单一反应区排出的蒸气引入酸分离塔和/或所述单一反应区的位置之间。除了成本更为降低外, 未反应醇向酸分离塔的再循环有助于如上所述酸分离塔的操作稳定性。

在另一个实施方案中, 上述方法也包括: 将至少一部分(i) 来自酸分离塔的塔顶馏出物馏分, (ii) 来自至少一个分流蒸馏塔的塔顶馏出物馏分, 和/或(iii) 来自至少一个醇回收蒸馏塔的塔顶馏出物馏分引入水蒸馏塔中, 以提供一种包含所述至少一种醇的塔顶馏出物馏分和包含水的塔底馏分; 从水蒸馏塔排放塔底馏分(并清除至少一部分塔底馏分); 以及从水蒸馏塔排放塔顶馏出物馏分并将至少一部分塔顶馏出物馏分供应至所述酸分离塔, 引入的区域位于酸分离塔的底部与来自单一反应区排出的蒸气引入酸分离塔和/或所述单一反应区的位置之间。在此实施方案中, 未反应的醇通过如上所述的再循环在过程中重复使用。

在另一个实施方案中, 本发明涉及间歇或连续产生的混合物, 其包含至少 50.0wt%的丙烯酸丁酯, 并且包含不超过 8ppm 的丙烯酸。这种混合物是由酸分离塔制造的塔顶馏出物中的羧酸如丙烯酸泄漏被最小化或消除时, 实施本发明的方法而获得的。单一反应区和酸分离塔的独特构造的优点是, 能够生产具有高浓度丙烯酸丁酯, 至少为 50.0wt%, 和低浓度丙烯酸, 如不超过 10ppm, 优选不超过 8ppm, 更优选不超过 5ppm 的塔顶馏出物(来自酸分离塔), 如前所述。对于获取所需丙烯酸丁酯的质量来说, 丙烯酸浓度高是有害的。在丙烯酸丁酯物流中具有低浓度的丙烯酸可消除进一步加工的需要, 例如需要通过中和以减少丙烯酸。

本发明的方法还部分涉及使至少一种羧酸与至少一种醇进行平衡限制反应以生产至少一种酯产物, 包括: 使至少一种含羧酸的原料与至少一种含醇的原料在酯化催化剂存在下, 在单一反应区中进行反应, 反应区保持在足以产生至少一种酯产物的反应条件下, 所述反应条件包括反应区的温度和压力足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的

重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物，并且，其中，所述至少一种含羧酸的原料包含粗丙烯酸物流，这种物流包含了乙酸、丙烯酸二聚物和/或其它迈克尔加成重质成分。在该实施方案中，本发明的方法可采用低纯度的原料物流，如粗丙烯酸物流，其包含高浓度如大于约 0.25wt%甚至大于 0.5wt%的丙烯酸二聚物和/或其它迈克尔加成重质成分。

本发明的方法特别适用于生产酯，特别是包含烯属不饱和键或其它活泼基团从而可能导致不想要的副产物的酯。优选的方法包括由低级链烷醇，通常是 1-12 个碳原子的醇与丙烯酸或甲基丙烯酸形成丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。本发明的优选方面涉及由丁醇和丙烯酸生产丙烯酸丁酯的方法。

附图的简要说明

附图为按照本发明由丙烯酸和丁醇制备丙烯酸丁酯的方法的简单示意图。

发明的详述

本发明涉及进行平衡限制的反应方法的方法。广义地说，本发明涉及任何平衡限制的反应方法；但是，最有用的应用是生产有机平衡产品，特别是酯。所述方法可以是间歇方法，但优选为连续方法，其中，周期性地或不间断地向反应区中加入反应物和任何助剂如催化剂、抑制剂和溶剂，并且周期性地或不间断地从反应区中排出产物。为方便起见，以下的讨论采用至少两种反应物。应当理解，按照本发明的一个方面，其中，单一反应物用于平衡限制的反应。本说明书同样采用。类似地，为方便起见，同样的参考应用于联产物。应当理解，本发明也包括不形成联产物的平衡限制的反应。

典型的平衡限制的反应方法包括酯化和醇解反应。酯化反应涉及通过使醇与羧酸反应而生产酯。也产生联产物水。在醇解(酯基转移)反应中，酯与醇通过交换而进行反应。

用于本发明方法中的羧酸通常可由以式 $R'C(O)OH$ 表示，其中， R' 为包含 1-约 8 个碳原子，优选 1-约 4 个碳原子的含烃基的基团，其可为饱和或

不饱和的脂族或脂环族基团(包括支链和直链脂族和脂环族基团,其可为饱和的或包含烯属不饱和键),芳基,烷芳基(环状、直链和支链烷基),芳烷基(环状、直链和支链烷基),或者任一个包含一个杂原子如氧、硫、氮和磷的前述基团, R'可被一个或多个含杂原子的取代基如卤化物取代。在醇解方法中,酯通过可由式 $R'C(O)OR''$ 表示,其中, R'如前述定义, R''为包含 1-约 12 个碳原子,优选 1-约 8 个碳原子的烃基,其可为饱和或不饱和的脂族或脂环族基团(包括支链和直链脂族和脂环族基团,其可为饱和的或包含烯属不饱和键),芳基,烷芳基(环状、直链和支链烷基),芳烷基(环状、直链和支链烷基),或者任一个包含一个杂原子如氧、硫、氮和磷的前述基团。醇可由式 $R'''OH$ 表示,其中, R'''为含 1 至约 12 个碳原子的烃基,其可为饱和或不饱和的脂族或脂环族基团,芳基,烷芳基,芳烷基或任一个包含一个杂原子如氧、硫、氮和磷的前述基团,并且 R'''可被一个或多个含杂原子的取代基如卤化物取代,条件是,在醇解反应中, R'''不同于 R''。产物可由式 $R'C(O)OR'''$ 表示。

本发明的方法可用于同时生产多于一种平衡产物。例如,可采用多于一种酸或酯或可采用多于一种醇,以形成酯的混合物。例如,包含一种酯产物和高沸点酯产物的产物物流可由单一反应区回收,或者均在蒸气物流中,或者一种在蒸气物流中而另一种在液体产物物流中。举例说明,同时生产丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯,丙烯酸丁酯可从单一反应区的蒸气中回收,而丙烯酸乙基己酯则在液体物流中回收。

本发明方法特别有吸引力的用途是用于生产乙酸酯、丙烯酸酯、丙酸酯和甲基丙烯酸酯,其中, R'''为 1-约 12, 优选 1-11, 更优选 3-8, 最优选 3-6 个碳原子。醇的实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、2-乙基己醇、甲氧基丙醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、甲氧基丁醇、乙氧基丙醇、乙氧基丁醇、丁氧基乙醇、丁氧基乙氧基乙醇、乙氧基乙氧基乙醇和甲氧基乙氧基乙醇。羧酸原料优选包含 2-4 个碳原子,如乙酸、丙烯酸、丙酸和甲基丙烯酸。

本发明的方法在约 50-200℃ 下进行,优选约 100-160℃,更优选约 125 或 135-150℃。温度太低导致反应速度低,而温度太高则会产生更多的副产物且有更大的腐蚀速度。反应区温度(与压力一起)应足以裂

化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，如迈克尔加成重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物。但是，反应区的温度不应引起反应物、所需产物以及所采用的催化剂不适当的降解，或引起不希望出现的副反应。当反应物包含另一个活泼基团如在丙烯酸和甲基丙烯酸部分的不饱和基团时，温度应不至引起不希望发生的副反应。在某种程度上，通过使用本文所述的抑制剂来控制聚合反应的发生，因此，反应的温度还受抑制剂浓度的影响。

可进行平衡限制反应的压力也可在宽范围内变化。通常，压力范围为低于大气压至高于大气压，例如，约 0.01-100 bar，更优选约 0.1-10 或 15 bar，绝对压力。如前所述，反应区的温度和压力应足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，如迈克尔加成重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物。

反应可在溶剂存在下进行，或者一种或多种反应物、产物、联产物和副反应产物可包含用于反应的液体介质。当采用溶剂时，优选基本上是惰性的并且在反应条件下基本上是不挥发的溶剂。

多数平衡限制反应采用催化剂以促进交换反应。适用于平衡限制的催化剂可用于本发明的方法中。对于酯化反应来说，催化剂通常为酸，如硫酸、磺酸和酸性交换树脂，对于醇解反应来说，催化剂通常为金属氧化物和烷氧基化物，如碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属、铅、铋和锡等的金属氧化物和烷氧基化物。催化剂的用量可在宽范围内变化。均相催化剂的用量通常为约 0.001-10 或 20wt%液体溶媒，多相催化剂通常包含 10-60%反应区的体积。催化剂浓度低会导致酯化和裂化速度低以及单一反应区更高的清除。催化剂浓度高则会造成更多的副产物，且具有更高的腐蚀速度。当采用磺酸催化剂如十二烷基苯磺酸(DBSA)时，在单一反应区中应存在少量的水，如约 0.5wt%或更少至约 1wt%或更大，优选低于约 1wt%，以减少磺酸酯的形成。

其它助剂可包含于液体反应介质中，如抗氧化剂、稳定剂、缓冲剂、聚合抑制剂等。本发明对于可能的助剂并不作任何限制。吩噻嗪(PZ)为优选的主过程抑制剂。由于 PZ 不溶于水，对于含水物流来说，优选采用对苯二酚(HQ)。对苯二酚的单甲基醚(MEHQ)是优选的产物装运(shipping)抑制剂，用于酯蒸馏塔中。空气或氧气用于增强抑制剂

的效率。在塔基处氧的分压为约 0.05-1.0, 优选约 0.1-0.8 mmHg, 这对于除水塔之外的所有塔均是优选的。

单一反应区可作为一个搅拌槽。在优选的实施方案中, 取出塔顶馏出物蒸气物流以移走产物/联产物(例如来自醇与羧酸酯化反应的酯/水), 从而使反应进一步向着所需产物的方向转化。然后, 使塔顶馏出物蒸气物流进行分离操作如蒸馏, 以回收用于进一步精制的粗产物, 同时回收反应物如醇和助剂如聚合抑制剂以再循环使用。

通常, 在单一反应区中液体溶媒的停留时间应足以在反应条件下(对于给定的反应物浓度), 在反应溶媒中产生浓度 50%以内, 通常在约 70%以内, 有时至少约 90%或 95%以内或更大理论平衡浓度的产物。单一反应区停留时间并不是非常严格的, 通常其范围为约 1 小时或低于约 20 小时或更多时间, 优选为约 2-10 小时。

加至单一反应区中的反应物的相对量也可在宽范围内变化, 通常根据经济因素进行选择。在许多工业化平衡限制反应方法中, 反应物以大约化学计量的比率加入以生产所需的产物, 并且加上由于副反应而造成的损失所需要的附加量。通常, 对于酯化反应和醇解反应来说, 新鲜醇与新鲜酸或酯的摩尔比为约 0.9:1 至约 1.1:1 或更高。优选单一反应区的操作使得消耗至少一种反应物的新鲜原料量相当于至少约 50%, 优选至少约 70%, 最优选 75-90%。

应当理解, 由于未反应的反应物的再循环使用, 在单一反应区中反应物的用量和其相对浓度可能会与新鲜反应物不同。通常, 任何反应物向单一反应区或酸分离塔的再循环可增强向着所希望的产物的驱动力。将约 0-100%, 优选约 40-60%的醇再循环物料加至单一反应区中, 而将其余的物料加至酸分离塔基中以稳定其操作。过量的醇如丁醇优选加至单一反应区中以驱动羧酸如丙烯酸趋向完全转化。希望在单一反应区中将醇与酸或酯的摩尔比保持在低于约 2:1, 因为较低的比值可使副产物如丁基醚减少, 从而降低资本和操作成本。如果醇与羧酸或酯在反应器中的摩尔比太低, 则酸的转化会很低, 导致羧酸在单一反应区中的积聚。在酸分离塔中羧酸的漏出使得反应器材料高粘性和/或高反应器清除。

应保持单一反应区的反应条件以使产物优选在液相中产生, 然后

再汽化。反应区的条件应足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，如迈克尔加成重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物。优选地，存在共沸剂以降低产物的沸点，从而避免高温或高真空的有害影响。共沸酯化的实例如下表 1 所示。

表 1 水-酯共沸物

酸	nbp ℃	醇	nbp ℃	酯	nbp ℃	水-酯共沸 物 nbp,℃	水 wt%
乙酸	118.5	乙醇	78.3	EAC	77.2	70.4	8.5
		正丙醇	97.2	n-PAC	101.6	82.4	14
		异丙醇	82.5	i-PAC	88.6	76.6	10.6
		正丁醇	117.8	n-BAC	126.2	90.2	28.7
		异丁醇	108.0	i-BAC	117.2	87.4	16.5
		2-乙基己醇	184.6	EHAC	198.4	99.0	73.5
丙烯酸	140.5	乙醇	78.3	EA	99.5	81.1	15.0
		正丙醇	97.2	n-PA	-	-	-
		异丙醇	82.5	i-PA	-	-	-
		正丁醇	117.8	n-BA	147	94.5	40
		异丁醇	108.0	i-BA	-	-	-
		2-乙基己醇	184.6	EHA	-	-	-

AC=乙酸酯 E=乙基 P=丙基 B=丁基

A= 丙烯酸酯 EH=2-乙基己基

AC=乙酸酯

A=乙酸酯

表 1 水-酯共沸物（续）

酸	nbp ℃	醇	nbp ℃	酯	nbp ℃	水-酯共沸 物 nbp,℃	水 wt%
丙酸	140.9	乙醇	78.3	EP	99.2	81.2	10
		正丙醇	97.2	n-P	122.1	88.9	23
		异丙醇	82.5	i-P	110.3	85.2	19.9
		正丁醇	117.8	n-P	146.8	94.8	41
		异丁醇	108.0	i-P	136.9	92.8	52.2

		2-乙基己醇	184.6	EHP	-	-	-
甲基丙烯酸	160.5	乙醇	78.3	EMA	-	-	-
		正丙醇	97.2	n-MA	-	-	-
		异丙醇	82.5	i-MA	-	-	-
		正丁醇	117.8	n-MA	-	-	-
		异丁醇	108.0	i-MA	-	-	-
		2-乙基己醇	184.6	EHMA	-	-	

P=丙酸酯

MA=甲基丙烯酸酯

优选地，在包含任何共沸物形成的单一反应区的条件下，对于至少一种产物的汽-液平衡应使在单一反应区中产物的低于约 50%，优选低于约 30%是在液相中。在单一反应区中的液体溶媒应混合良好以确保浓度与温度均匀。希望采用强制或自然再循环排管来供应热量并混合单一反应区。

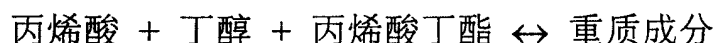
通常，在单一反应区中的反应在约 100-160℃下进行，优选约 125℃或 135℃至约 150℃，但温度较低会造成反应物、所需产物、催化剂的不适当的降解，或不希望出现的副反应。反应区温度(与压力一起)应足以裂化形成于或引入所述单一反应区中的重质成分，如迈克尔加成重质成分，并足以汽化至少一部分其中产生的所述至少一种酯产物。当反应物包含另一个活泼基团如在丙烯酸和甲基丙烯酸部分的不饱和基团时，温度应不低至引起不希望发生的副反应如聚合反应。聚合抑制剂可用于延伸反应所希望的温度范围。在单一反应区中的压力也可在宽范围内变化。通常，压力范围为低于大气压至高于大气压，例如，约 0.01-100 bar，更优选约 0.1-10 或 15 bar，绝对压力。

在单一反应区中的反应在液体存在下进行，所述液体包含至少以下中的一种

- (A) 至少一种所述反应物，
- (B) 一种除基本汽化的产物之外的产物，如果希望形成多于一种产物，
- (C) 除基本汽化的联产物之外的一种联产物，和
- (D) 至少一种其它液体组成，如一种溶剂。

蒸气从单一反应器中排出,并包含(i)至少反应物之一,(ii)产物,和(iii)联产物。

当平衡限制为酯化反应或醇解反应时,对于酸或酯来说,有可能进行二聚或产生其它重质成分。对于丙烯酸与丁醇进行酯化反应而形成丙烯酸丁酯来说,重质成分是通过迈克尔加成反应形成的,如以下方程所示:



二聚物或重质产物通常为平衡产物。本发明的方法可便利地裂化二聚物和其它重质成分。特别是,单一反应区可在足够高的温度下进行操作以裂化二聚物和重质成分,二聚物和重质成分可包含大部分的液体溶媒,例如,至少约 10wt%,或更通常约 20wt%至 90wt%或更高的溶媒。包含未裂化的重质成分和聚合物的重质残余物经单一反应区尾部清除。

与现有技术中酸分离塔安装于反应器之上并起精馏塔作用的方法(例如参见欧洲专利 0 733 617)相对照,本发明中所述的酸分离塔在位置上与单一反应区分开,其用作酸分离塔,并具有精馏区和汽提区。精馏区位于从单一反应区排出的蒸气引入酸分离塔的位置的上方,该汽提区位于排出的蒸气引入酸分离塔的位置的下方。这种构造提供了许多优点。至少一部分从酸分离塔排出的塔底馏分可通过控制装置供应至单一反应区,足以提供酸分离塔和单一反应区的稳定和有效的操作。根据用于形成产物/水共沸物,如丙烯酸丁酯/水共沸物所需的水比例,可控制和调节由酸分离塔向单一反应区中供应排出的塔底馏分的供应率。如前所述,通过这种构造,酸分离塔的上部可用作精馏区(增强产物/反应物,如丙烯酸丁酯/丙烯酸间的分离),而其下部可用作汽提区(减少再循环至单一反应区的产物如丙烯酸丁酯)。

按照丙烯酸与丁醇的酯化反应进一步说明本发明的方法。这种优选的方式用于生产丙烯酸丁酯,但它并非对本发明宽范围的限制。

概括说来,丙烯酸丁酯是通过酸催化使丙烯酸与丁醇进行酯化反应制备的。在该方法中,在单一反应区中丙烯酸用均相酸性催化剂进行酯化。在酸分离塔塔顶馏出物中回收基本上不含丙烯酸的丙烯酸丁酯和副产物。丙烯酸丁酯基本上通过丙烯酸丁酯/水共沸物移走。这种

塔顶馏出物经精制,得到基本上纯的丙烯酸丁酯。将来自酸分离塔包含水、未反应的原料和副产物的尾物流送回收反应器中以增加转化率。

参考附图,将丁醇与丙烯酸(包括再循环回来的)加至反应器 100 中,丁醇与丙烯酸的摩尔比为约 1:1 至约 2:1。供向反应器 100 的丙烯酸和丁酯通常具有标准纯度。但是,由于采用本发明的方法,最好容忍在丙烯酸物流中高浓度的常规杂质。例如,加至反应器 100 中的丙烯酸可包含高达 0.2wt%或更高的乙酸,因为乙酸可与丁醇反应而形成乙酸丁酯,它是一种易于采用本发明的方法除去的轻质组分。通常存在于丙烯酸原料中的其它杂质如丙烯酸二聚物也是可以容忍的,例如二聚物易于通过本文所述反应器 100 的高温操作而裂化。类似地,由于独特的精制过程,可容易地除去丁醇中的主要杂质二丁基醚,这使得可以使用低级的丁醇原料。使用宽范围酸和醇的能力可显著节省成本。

该反应是在酸性催化剂存在下进行的。酸性催化剂的说明性实例包括:硫酸、磷酸和包含酸官能团的树脂。优选地,催化剂为长链烷基苯磺酸如十二烷基苯磺酸(DBSA)。DBSA 催化剂和其各种变体在美国专利 5,231,222 中有述,该文献引入本文作为参考。与其它催化剂相比,在丙烯酸与丁醇的酯化反应过程中,DBSA 产生的二丁基醚和重质成分非常少;因此,由于二丁基醚和重质成分少,采用 DBSA 可实现高效操作。但是,DBSA 是一种均相催化剂;因此,它易于被夹带。尽管如此,由于在本发明的方法中任何夹带的 DBSA 可经管道 15 简单地再循环,因而仍可采用 DBSA 进行反应,所述管道 15 位于反应器 100 和酸分离塔 210 之间。反应器 100 和酸分离塔 210 以及供料管 14 和 15 由耐酸催化剂腐蚀的材料构成。

催化剂浓度可在宽范围内变化。在反应器 100 中,DBS 可为液体溶媒的约 1-25wt%,优选约 3-20wt%,更优选约 5-15wt%。因此,DBSA 被清除,从而加入反应器 100 的催化剂可为催化剂与丙烯酸、丁醇、再循环液体或任何其它加工物流的溶液。

本领域中公知的是,可采用化学抑制剂来抑制由丙烯酸和/或丙烯酸丁酯衍生的聚合物的形成。抑制剂可经管道 16 提供至酸分离塔 210。抑制剂包括吩噻嗪(PZ),对苯二酚(HQ),和对苯二酚的单甲基醚(MEHQ)。一般可接受的是,在温度较高的区域如反应器和蒸馏塔中,

或者在那些蒸气于冷表面上冷凝的区域形成聚合物。在有机物流中采用 PZ, 在水物流中采用 HQ 和/或 MEHQ。抑制剂的用量取决于具体方法。在反应器 100 中的化学抑制剂将为约 50-30000 ppm, 如约 10000 ppm, 以液体溶媒的重量计。

除化学抑制剂外, 向反应器 100 中加入氧气以加强对聚合物形成的抑制。采用氧气是本领域中公知的。氧气的加入可采用纯氧、与惰性气体的混合物或优选采用空气。通过设置在反应器底部的空气喷洒器(未示出)供应氧气。

反应器 100 是一种槽式反应器, 用于使丙烯酸与丁醇反应和移走丙烯酸丁酯/水共沸物, 从而强迫平衡向着丙烯酸酯方向进行。需要约 90%或更高的丙烯酸转化率。在反应器 100 中的部分液体可取出至排管(未示出), 以增加液体的温度。通过排管的体积流通率必须确保反应器的内容物搅拌良好且更均匀地受热。或者, 设计生产必需热量并提供机械搅拌的夹套式反应器用来代替槽式反应器和排管。

在反应器 100 中的温度范围为 100-160°C, 但最优选保持温度在 125°C或 135°C至约 150°C。温度应足以实现丁醇和丙烯酸向产物的转化, 而且非常重要的一点是, 在这些条件下, 能够使被裂化的重质成分回到丙烯酸丁酯、丙烯酸和丁醇。在反应器 100 中的平均停留时间为约 4-10 小时。反应器 100 中的压力保持在约 200-600mmHg(绝对压力)(约 0.3-0.8 bar 绝对压力)。在反应器 100 中的液体包含约 1wt%的水, 并且为单一一相。包含催化剂、抑制剂、未裂化的重质成分和聚合物的重质残余物经管道 13 从反应器 100 中清除。

包含大量丙烯酸和丙烯酸丁酯经管道 13 清除的反应器清除物可送至分离器如扫壁蒸发器中, 以回收有用的物质。然后, 将回收后的物质再循环至反应器 100 或方法中其它适宜的位置。

酯化反应产生水, 将其从反应器 100 中移走, 并供给酸分离塔 210 的下部作为共沸物, 如丁醇/丙烯酸丁酯/水共沸物。如前所述, 移走水将驱动反应向着丙烯酸丁酯方向进行。酸分离塔 210 具有标准工程设计, 并可使用筛板或填料。为适应与 DBSA 催化剂的夹带, 塔底的筛板可能需要由金属构造, 所述金属可经受高腐蚀性液体。为防止在酸分离塔 210 中发生聚合反应和其它污染反应, 在整个酸分离塔 210 中

引入由丁醇或一些其它加工液体稀释后的常规抑制剂, 如对苯二酚和吩噻嗪。

如前所述, 丙烯酸丁酯、水和轻质成分作为蒸气从反应器 100 中排出, 并经管道 14 供向酸分离塔 210 的中间位置。酸分离塔 210 的主要目的是从反应器 100 的蒸气物流中回收基本不含丙烯酸的丙烯酸丁酯。第二个目的是将含水的物流或者直接返回反应器 100 中, 或者通过排管间接返回反应器 100 中。酸分离塔 210 用作如本文所述的同时具有精馏区和汽提区的酸分离塔。

在酸分离塔 210 中的分离是在低沸点水/丙烯酸丁酯共沸物与丙烯酸之间进行。来自酸分离塔 210 的塔顶馏出物蒸气被冷凝和倾析。部分水层用作回流液, 部分有机层也用作回流液以增强分离效果。有机回流液可被本方法的含丙烯酸丁酯的物流代替。优选地, 在酸分离塔 210 中保持酸与有机物间的平衡以实现其稳定和最佳操作。通过采用对有机物料上的回流比控制和水物料上塔温控制可保持平衡分布曲线。通常, 10-90wt%的有机层和 50-100wt%的水层被再循环至酸分离塔的上部以获得水与有机物间的平衡。

在一特定组成范围内, 在酸分离塔 210 的下部的物质可能会发泡。发泡会携带来自下部的液体流向酸分离塔 210 的上部, 导致在塔顶馏出物中丙烯酸的漏出。业已发现, 通过向酸分离塔 210 中酸分离塔 210 的塔底与来自单一反应区 100 的排出的蒸气引入酸分离塔 210 的位置间的区域中引入新鲜或再循环的醇, 可使酸分离塔 210 具有操作稳定性。优选地, 将约 0.1-10wt%的醇保持在酸分离塔 210 的下部以提供操作稳定性。

按照对于丙烯酸丁酯/水共沸物所需的水比例, 应调节经管道 15 酸分离塔的尾流速, 所述共沸物包含约 60wt%的丙烯酸丁酯和约 40wt%的水。如果尾流速太低, 则由于丙烯酸丁酯浓度的聚集, 在反应器 100 中的液面将升高。如果尾流速太高, 则通过丁氧基丙酸丁酯(BBP)/水共沸物, 过量的水从反应器 100 中除去 BBP, 这导致在酸分离塔 210 中 BBP 浓度太高, 造成操作不稳定。

来自酸分离塔 210 的塔顶馏出物经管道 17 移走, 并供给冷凝器/分离器(未示出)。在冷凝器/分离器中, 蒸气被冷凝, 液体进行相分离,

有机相经管道 18 供给分流蒸馏塔 310, 水相经管道 17 和 19 送至水蒸馏塔 610 以从水相中除去溶解的有机物质。

水经再循环由酸分离塔 210 送至反应器 100, 以保持液体溶媒的浓度为约 1wt%, 以进行有效催化剂操作。DBSA 在反应器 100 中的浓度以液体溶媒重量计为约 1-25wt%, 优选约 5-15wt%, 如 10wt%。抑制剂加入整个反应器 100 中以减少聚合反应。

酸分离塔 210 的底部被加热。酸分离塔 210 的顶部可保持在 300 mmHg 的绝对压力(约 0.4 bar 绝对压力)下。为有效地将丙烯酸丁酯从反应器 100 中移走, 酸分离塔可在真空下进行操作, 以降低水/丙烯酸丁酯共沸物的沸点。在酸分离塔 210 塔底的液体包含约 20-60wt%的水和 40-80wt%的有机物质(大多数为丙烯酸)。这种塔底馏分经管道 15 返回反应器 100 中。该再循环步骤有助于保持反应器 100 中的水浓度为约 1wt%, 并为水/丙烯酸丁酯共沸物供应水。

用于分流蒸馏塔 310 的原料为来自酸分离塔 210 的有机物流, 其主要由丙烯酸丁酯以及一些丁醇、轻质成分和重质成分组成。如前所述, 分流蒸馏塔 310 的目的是将物流分离成包含丙烯酸丁酯和重质成分的尾馏分和丁醇、丙烯酸丁酯以及轻质成分如二丁基醚和乙酸丁酯的塔顶馏出物物流。尾馏分基本上不含所有的轻质组分。塔的设计与常规工程实践是一致的, 可采用填料或筛板。在该实施方案中, 分流蒸馏塔 310 的基底温度为约 120°C, 基底压力为约 400 mmHg(0.6 bar 绝对压力)。

来自分流蒸馏塔 310 的塔顶馏出物供给冷凝器/分离器(未示出)。在冷凝器/分离器中, 蒸气被冷凝, 液体进行相分离, 有机相部分经管道 20 供给醇蒸馏塔 410, 水相经管道 19 送至水蒸馏塔 610 以从水相中除去溶解的有机物质。有机层部分用作回流液流至分流蒸馏塔 310。

醇蒸馏塔 410 将来自分流蒸馏塔 310 的塔顶馏出物物流分离成基本上由丁醇和丙烯酸丁酯组成的尾物流和基本上由轻质成分, 主要是二丁基醚和乙酸丁酯组成的塔顶馏出物物流。轻质物流供至冷凝器/分离器(未示出)。在冷凝器/分离器中, 蒸气被冷凝, 液体进行相分离, 有机相部分被清除, 部分水相送至水蒸馏塔 610 以从水相中除去溶解的有机物质。其余有机相部分和水相用作回流液, 以建立在醇蒸馏塔

410 中的共沸物分布曲线。可采用高回流比以减少效率损失。如前所述,一部分轻质物流经管道 21 送至废物处理或可出售或燃烧,而尾物流经管道 22 返回反应器 100 和酸分离塔 210 之一中或两者中。醇蒸馏塔 410 的设计与常规工程实践是一致的,可采用填料或筛板。醇蒸馏塔 410 的基底温度为约 80℃,基底压力为约 300 mmHg(0.4 bar 绝对压力)。

来自分流蒸馏塔 310 的尾馏分经管道 23 供至酯蒸馏塔 510。酯蒸馏塔 510 将尾馏分分离成丙烯酸丁酯的塔顶馏出物物流和重质成分(和丙烯酸丁酯)的尾物流。尾物流经管道 24 再循环至反应器 100 和酸分离塔 210 之一中或两者中和/或再循环至其它蒸馏塔中。尾物流也包含如前所述的抑制剂,优选将其进行再循环。塔的设计与常规工程实践是一致的,可采用填料或筛板。基底温度为约 100℃,基底压力为约 100 mmHg (0.2 bar 绝对压力)。或者,蒸气物流可从塔底部分或分流蒸馏塔 310 的基底排出和冷凝以形成丙烯酸丁酯物流,从而不需要酯蒸馏塔 510。

本发明独特的方法允许重质成分和抑制剂再循环使用。在常规方法中,包含抑制剂在内的整个重质物流通常被弃掉。与本发明采用酸分离塔不同,常规方法采用中和步骤来除去丙烯酸,因而,由于残余钠或其它碱金属在物流中的积聚,使得常规方法不可能重新使用来自酯蒸馏塔的塔底馏分作为抑制剂溶液。常规方法的反应条件也不适合裂化重质成分,不能重新使用来自酯蒸馏塔的塔底馏分作为抑制剂溶液,因为这样会导致重质成分在反应器中的积聚。因此,本发明的方法能够减少抑制剂的使用,并减少抑制剂的成本以及更有效地回收重质馏分。

用于精制包含丙烯酸丁酯、二丁基醚、乙酸丁酯、重质成分和丁醇的含丙烯酸丁酯的优选方法公开于共同未决专利申请 08/859,143 (1997 年 5 月 20 日提交)之中,该申请引入本文作为参考。

在本发明的方法中,可生产具有如表 2 所示优选组成的丙烯酸丁酯。与可商购的丙烯酸酯相比,具有这种低轻质成分特别是二丁基醚浓度的丙烯酸酯显示出显著降低了异味,能够由低质量的原料生产出人意料的高质量产物。

表 2

组分	一般范围(wt%)	优选范围(wt%)
丙烯酸丁酯	95.0 - 100	99.5 - 100
乙酸丁酯	0.000 - 0.05	0.000 - 0.01
丁醇	0.000 - 0.01	0.000 - 0.01
丙烯酸	0.000 - 5	0.000 - 0.01
二丁基醚	0.000 - 0.1	0.000 - 0.02
重质成分	0.000 - 2	0.000 - 0.5
水	0.000 - 0.5	0.000 - 0.05

如上所述,本发明的方法可用于由平衡限制反应制备其它产物。下述实例用来进一步说明本发明。实施例参考附图。除非另有说明,或从上下文可以清楚看出,所有的份数和百分比均指重量。

实施例 1

将 339 克/小时的丙烯酸和 348 克/小时的正丁醇连续加至反应器(100)中,同时加入 83 克/小时的物流(22),其包含再循环丁醇和抑制剂。在 137°C 和约 550 mmHg(绝对压力)的压力下,将反应器(100)中包含的 3.5L 液体在反应器中停留 6-7 小时。在丙烯酸丁酯中稀释的十二烷基苯磺酸(DBSA)以 7 克/小时的速率加入。以 20 克/小时的速率从反应器中移走清除的物流(13)。从反应器中移走蒸气物流,将其引入酸分离塔(210)。此外,将包含再循环丁醇和抑制剂的 113 克/小时的物流(22)加至酸分离塔的下部。酸分离塔的操作在顶部温度为 83°C 和压力为 500 mmHg 下进行。包含丙烯酸(15)的含水物流从酸分离塔的基底排出,并以 760 克/小时的速率再再循环至反应器中。从酸分离塔(210)的顶部移走蒸气,然后冷凝和倾析。将部分有机相返回酸分离塔,其余的有机物流以 829 克/小时送至分流蒸馏塔中,最终产生基本纯的丙烯酸丁酯。

将 829 克/小时的有机物流(18)加至分流蒸馏塔的中部。分流蒸馏塔操作的顶部压力为 310 mmHg(绝对压力),顶部温度为 87°C。丁醇、丙烯酸丁酯和轻质杂质作为塔顶馏出物移走,而丙烯酸丁酯与重质杂

质从分流蒸馏塔基底排出。将来自分流蒸馏塔的塔顶馏出物进行冷凝和倾析。部分有机相返回塔中,其余有机相(物流 20)以 191 克/小时的速率被送至醇蒸馏塔(410)。来自倾析器的总水相以 6 克/小时的速率被送至水蒸馏塔(610)。由分流蒸馏塔的塔底,物流(23)以 666 克/小时的速率被移走,并被供至酯蒸馏塔(510)。

醇蒸馏塔(410)在 270mmHg 的顶压力和 58℃的顶温度下操作。在轻质杂质中浓缩的蒸气物流从醇蒸馏塔作为塔顶馏出物移走,富含丁醇的物流从醇蒸馏塔的基底移走。蒸气物流经冷凝和倾析后得到有机相和水。将部分有机相和水返回醇蒸馏塔。其余来自倾析器的水以 2 克/小时的速率被送至水蒸馏塔(610)。来自倾析器的其余的有机相以 3 克/小时的速率从系统中清除(物流 21)。来自醇蒸馏塔塔底的富含丁醇的物流(22)以 196 克/小时的速率移走,一部分返回单一反应器,其余返回酸分离塔的基底。

酯蒸馏塔在 90mmHg 的顶部压力和 79℃的顶部温度下操作。将来自酯蒸馏塔的蒸气冷却,并以回流液与馏出液之比为 0.2 克/克回流返回塔中。由酯蒸馏塔的塔底,以 110 克/小时的速率移走物流(24),并将其再循环。由酯蒸馏塔的顶部,以 577 克/小时的速率移走 99.9wt%的丙烯酸丁酯。

关键原料的组成、从反应器和蒸馏塔得到的反应物和产物物流的组成如下表 3 所示。

表 3

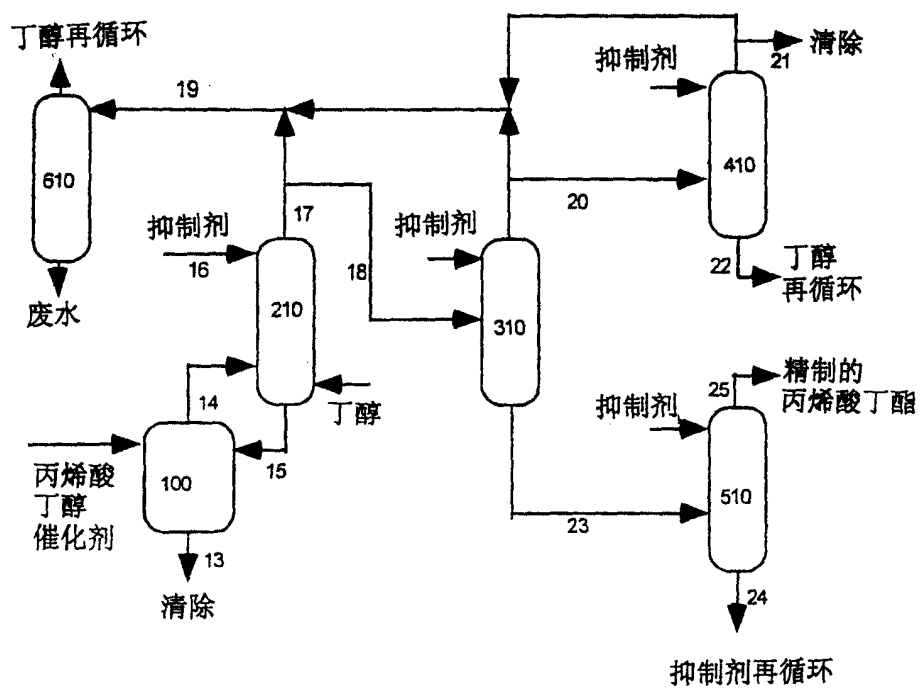
组分	AA 原料 wt%	丁醇原料 wt%	DBSA 原料 wt%	物流 17 wt%	物流 18 wt%	物流 20 wt%	物流 23 wt%
水	0.04	0.10		11.65	2.40	7.30	0.02
丁醇		99.85		13.33	14.44	58.25	
丙烯酸	99.91						
丙烯酸丁酯			50	74.80	82.93	33.52	99.96
BBP+HVS				0.03	0.02	0.17	0.02
丁基醚		0.05		0.09	0.10	0.35	
乙酸丁酯				0.10	0.11	0.41	
乙酸	0.05						

DBSA			50				
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
总计, g/hr	339	348	7	919	829	191	666

表 3 (续)

组分	物流 21 wt%	物流 22 wt%	物流 25 wt%	物流 24 wt%	物流 13 wt%	物流 19 wt%	物流 15 wt%
水	6.03	5.97	0.01	0.01	1.0	96.64	45.46
丁醇	31.12	57.88			0.53	3.13	6.12
丙烯酸					12.25		42.79
丙烯酸丁酯	21.96	35.99	99.98	99.68	9.52	0.12	0.54
BBP+HVS	4.98	0.07	0.01	0.31	70.44	0.09	3.09
丁基醚	18.26	0.01				0.02	
乙酸丁酯	17.65	0.08					
乙酸							
DBSA					6.26		
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
总计, g/hr	3	196	577	110	20	98	760

虽然通过前述的实施例说明了本发明, 但其并未构成对本发明范围的限制; 相反, 本发明包括了如前公开的一般范围。在不背离本发明的精神和实质范围的前提下, 可以做出给种改进和实施方案。



图