

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 51/44

C07C 51/487 C07C 51/50

C07C 57/04 C07C 67/08

C07C 69/14 C07C 69/54

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804540.3

[43] 公开日 2001 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1295554A

[22] 申请日 1999.3.24 [21] 申请号 99804540.3

[30] 优先权

[32]1998.3.31 [33]DE [31]19814449.0

[86] 国际申请 PCT/EP99/01997 1999.3.24

[87] 国际公布 WO99/50221 德 1999.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.27

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·爱音尼格 H·马坦

G·内斯特勒

[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 吴亦华

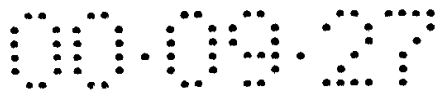
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的制备
方法

[57] 摘要

本发明公开了一种由粗(甲基)丙烯酸开始制备纯(甲基)丙烯酸的方法,包括以下步骤:A:用至少一种能够去除醛的化合物处理所述粗(甲基)丙烯酸,得到无醛的粗(甲基)丙烯酸;B:将无醛的粗(甲基)丙烯酸进行不精密蒸馏,得到一种包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分 and 包含(甲基)丙烯酸和高沸点化合物的高沸点馏分;然后 C:从所述高沸点馏分中分离出纯(甲基)丙烯酸;和根据需要,D:利用一种或多种烷醇,将在步骤 B 中得到的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分进行酯化,得到一种包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯、一种或多种乙酸酯、和一种或多种烷醇的酯化反应混合物。

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



权利要求书

1. 一种由粗(甲基)丙烯酸开始制备纯(甲基)丙烯酸的方法, 包括以下步骤:

A: 用至少一种能够去除醛的化合物处理所述粗(甲基)丙烯酸, 得到无醛的粗(甲基)丙烯酸;

B: 将无醛的粗(甲基)丙烯酸进行不精密蒸馏, 得到一种包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分和包含(甲基)丙烯酸和高沸点化合物的高沸点馏分; 然后

C: 从所述高沸点馏分中分离出纯(甲基)丙烯酸。

2. 根据权利要求1所要求的方法, 其中能够去除醛的所述化合物是一种含氨基化合物。

3. 根据权利要求1或2所要求的方法, 其中步骤B在60-100℃下, 在20-200毫巴的塔顶压力下, 和在1-10的回流比下, 在双流蒸馏塔中进行。

4. 根据权利要求1-3中任何一项所要求的方法, 其中通过“拔顶”从高沸点馏分中分离出纯(甲基)丙烯酸。

5. 根据权利要求1-4中任何一项所要求的方法, 其中在步骤B中得到的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分按照步骤D进行酯化:

D: 利用一种或多种烷醇, 将在步骤B中得到的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分进行酯化, 得到一种包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯、一种或多种乙酸酯、和一种或多种烷醇的酯化反应混合物。

6. 根据权利要求5所要求的方法, 包括另一步骤E:

E: 将所述酯化反应混合物分离得到一种或多种(甲基)丙烯酸酯、以及包含一种或多种乙酸酯和一种或多种烷醇的分离混合物。

7. 根据权利要求6所要求的方法, 包括另一步骤F:

F: 将所述分离混合物水解得到一种包含一种或多种烷醇和乙酸盐的水解混合物。

8. 根据权利要求7所要求的方法, 其中将所述一种或多种烷醇从

00.09.27

水解混合物中分离出并返回到步骤 D 的酯化反应。

9. 吩噻嗪磺酸盐作为(甲基)丙烯酸的聚合反应抑制剂的应用。



说 明 书

(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的制备方法

本发明涉及一种由粗(甲基)丙烯酸制备纯(甲基)丙烯酸的方法,其中将水含量低且除了(甲基)丙烯酸还主要包含乙酸和可能的醛的粗(甲基)丙烯酸用一种能够去除醛的化合物进行处理,并将如此得到的无醛的粗(甲基)丙烯酸进行不精密蒸馏,然后将基本上没有乙酸的作为底部产物得到的(甲基)丙烯酸从其它高沸点化合物中分离,得到纯(甲基)丙烯酸。优选的是,将主要由(甲基)丙烯酸和乙酸组成的在不精密蒸馏中得到的低沸点馏分用烷醇酯化,得到(甲基)丙烯酸酯。

按照本发明使用的术语“粗(甲基)丙烯酸”是指一种通过 C_3 和/或 C_4 前体的催化气相氧化、在高沸点溶剂中的吸收、低沸点化合物的解吸、以及从溶剂中蒸馏分离而得到的包含(甲基)丙烯酸的混合物,它包含至少 90% 重量的(甲基)丙烯酸且基本上没有水。

“纯(甲基)丙烯酸”是指一种适合制备高分子量聚合物的纯度至少 99.7% 重量的无醛(甲基)丙烯酸。

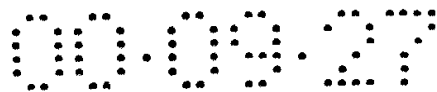
在本发明上下文中使用的术语(甲基)丙烯酸(酯)表示丙烯酸和甲基丙烯酸或相应的酯。

(甲基)丙烯酸由于其高反应性双键和酸官能而成为一种用于制备聚合物的有用单体,例如,用于制备适用作粘合剂的聚合物水分散体。

得到丙烯酸的一种途径是在较高温度下,在催化剂的存在下,用氧气或含氧气体将丙烯和/或丙烯醛进行气相氧化,由于高反应热而优选惰性气体和/或水蒸汽稀释反应物。

用于该反应的催化剂一般是基于例如钼、铬、钒或铈的氧化物的氧化物型多组分体系。

但该方法生产出的不是纯丙烯酸而是一种混合物,它除了丙烯酸还包含次要组分,基本上为未反应的丙烯醛和/或丙烯、水蒸汽、碳氧化物、氮气、氧气、乙酸、甲醛、苯甲醛、糠醛、和马来酸酐,丙烯



酸必须随后从中分离。

甲基丙烯酸可由相应的 C_4 化合物类似制备。

如此污染的(甲基)丙烯酸(粗(甲基)丙烯酸)不能进一步直接用于,例如制备高分子量聚合物,而必须费力地进行纯化工艺处理。一般来说,这需要多个蒸馏步骤才能获得至少约 99.7% 的必要纯度(纯(甲基)丙烯酸)(参见 Kirk-Othmer, 化学技术百科全书, 第 4 版, 299-300 页)。

对(甲基)丙烯酸的聚合反应性质有不利影响的醛一般通过用伯胺、胍或氨基胍处理并随后蒸馏而去除。在这种情况下,在蒸馏之前加入能够去除醛的所述化合物。

由于沸点上的差别小且(甲基)丙烯酸一般容易在受热时趋向进行聚合反应,从(甲基)丙烯酸中蒸馏分离乙酸就成为一种特别困难的纯化步骤,这需要高度技术努力并损失产率。

按照 DE-A 1950750(参见第 2 栏第 31-53 行),需要具有至少 55 个塔板且回流比为 15 的蒸馏塔才能在某种程度上从乙酸中分离丙烯酸。

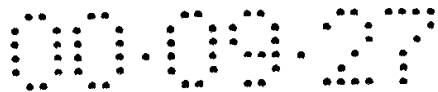
为了解决该问题,目前已进行各种尝试:

利用共沸蒸馏,从例如,基本上由丙烯酸、乙酸、醛和水组成的丙烯氧化的反应混合物中分离出丙烯酸,其中乙酸和水用共沸剂蒸馏掉;所用的共沸剂例如,为酯、醇、酮、芳族化物、烷烃、或其混合物(参见 DE-A 1950750、GB-B-1120284 和 EP-A 0551111)。

JA 71-06886 提出通过用甲酰胺和/或乙酰胺进行萃取蒸馏来解决该问题。

上述方法都技术复杂。此外,按照这些文献,一般要丢弃主要由乙酸、丙烯酸、醛、水和可能的溶剂组成的在上述方法中得到的低沸点馏分。

EP-A 0727408 提出,将在纯丙烯酸蒸馏回收中得到的低沸点馏分用于制备乙酸烷基酯。为此的必要条件是从丙烯酸中尽可能精密地分离出乙酸,这带来极大问题并需要高度技术努力,而且需要费力地纯



化所述酯。因此，其中所述的方法较不经济。

DE-A 2164767 提出了一种蒸馏分离法，其中所述低沸点馏分中的丙烯酸含量被调整为 10-70%。据说，这样可极大地避免常规的聚合反应问题。将乙酸与丙烯酸的混合物经过一个含水粗丙烯酸处理步骤。该方法只能当存在独立的粗丙烯酸制备步骤、或用于处理丙烯酸水溶液的装置时（但这种情况少见）才可进行。

由已有技术还已知，用一种或多种烷醇将(甲基)丙烯酸进行酸催化酯化来制备(甲基)丙烯酸酯。有关这一类酯化反应，众所周知它们是平衡反应，因此水在反应平衡中的存在阻碍了经济的转化率。因此，所用的(甲基)丙烯酸一般基本上无水，且酯化时产生的反应水通过蒸馏，借助或无需借助共沸剂而去除。

正如在开头所述，由相应的 C₃/C₄ 前体开始氧化制备(甲基)丙烯酸还产生显著量的乙酸(约 0.5-10% 重量)。由于沸点上差异小且(甲基)丙烯酸在受热时容易趋向进行聚合反应，因此上述副产物的蒸馏分离困难且昂贵(US3844903、DE-A 2164767)。

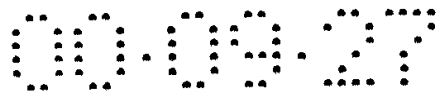
如果包含乙酸的(甲基)丙烯酸用烷醇酯化，乙酸也被酯化，因此乙酸酯的形成带来附加分离要求且损失烷醇。在此要指出的另一点是，乙酸酯从酯化反应混合物中的蒸馏分离，尤其是其从未反应烷醇中的分离由于形成二元共沸物而受到阻碍。

在例如丁醇的情况下，丁醇/乙酸丁酯共沸物在 115.8℃ 沸腾(57% 丁醇)，而丁醇在 117.4℃ 沸腾、乙酸丁酯在 125.6℃ 沸腾。

由于乙酸酯挥发性较高且不可聚合，一般在制备聚合物时需要高纯度的(甲基)丙烯酸酯-即，尽可能没有-即，基本上没有-乙酸酯。留在例如涂料分散体或粘合剂中的乙酸酯实际上尤其是严重讨厌气味的来源。因此需要费力去除该乙酸酯(除臭)。

可上文可以看出，(甲基)丙烯酸酯生产的一个基本问题是过量消耗醇，这在经济上和环境上都是不利的。

考虑到以上已有技术，本发明的一个目的是提供一种工业上容易进行的制备纯(甲基)丙烯酸的方法，其中在制备纯(甲基)丙烯酸时得



到的其它有用产物可根据需要同样有利地加以应用。

已经发现，该目的可通过一种由粗(甲基)丙烯酸开始制备纯(甲基)丙烯酸的方法而实现，该方法包括以下步骤：

A: 用至少一种能够去除醛的化合物处理所述粗(甲基)丙烯酸，得到无醛的粗(甲基)丙烯酸；

B: 将无醛的粗(甲基)丙烯酸进行不精密蒸馏，得到一种包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分和包含(甲基)丙烯酸和高沸点化合物的高沸点馏分；然后

C: 从所述高沸点馏分中分离出纯(甲基)丙烯酸。

本发明尤其提供了一种定义如上的方法，其中将在步骤 B 中得到的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分按照步骤 D 进行酯化：

D: 利用一种或多种烷醇，将在步骤 B 中得到的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分进行酯化，得到一种包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯、一种或多种乙酸酯、和一种或多种烷醇的酯化反应混合物。

在该方法中，具体工艺步骤如下：

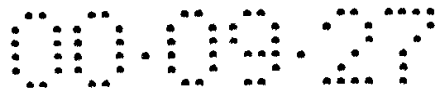
首先用能够去除醛的化合物处理按照本文在开头时所述的通过气相氧化和随后处理而得到的粗(甲基)丙烯酸，该粗(甲基)丙烯酸除了(甲基)丙烯酸之外，基本上包含约 0.2-10% 重量的乙酸、约 0.05-1% 重量的醛和约 0.05-5% 重量的水，这样得到一种无醛或基本上无醛的粗(甲基)丙烯酸。该无醛粗(甲基)丙烯酸的醛含量一般不超过 10ppm，优选不超过 5ppm。

为此，将该粗(甲基)丙烯酸一般在约 20-40℃ 下用能够去除醛的化合物，优选一种含氨基化合物进行处理。可以提及的这类化合物尤其是碳酸氢氨基胍、胍或己二酰胍、以及两种或多种这些物质的混合物。

上述处理一般持续 2-20 小时。

随后，将无醛的粗(甲基)丙烯酸进行不精密蒸馏，其目的是分离出仍存在于粗(甲基)丙烯酸中的乙酸。在该不精密蒸馏的过程中，得到一种低沸点馏分，它一般包含至少 70% 重量的(甲基)丙烯酸。

按照本发明使用的术语“不精密蒸馏”是指这样一种蒸馏，其中



将包含两种或多种组分的混合物蒸馏使得，仅仅一第一组分是以高纯度得到（在本文中是(甲基)丙烯酸)，而其它组分则作为与第一组分和可能的其它混合物中所含组分的混合物而得到（在本文中是乙酸和(甲基)丙烯酸）。

该不精密蒸馏在熟练技术人员熟悉的蒸馏装置中进行。一般来说，使用具有 20-50 个塔板，优选泡罩塔板、筛板和双流塔板的蒸馏塔、或相应的填充塔。蒸馏时的底部温度一般约 50-130℃，优选约 60-100℃，其中操作在约 20-200 毫巴的塔顶压力下和约 1-10 的回流比下进行。

优选在约 60-100℃，约 20-200 毫巴的塔顶压力和 1-10 的回流比下，使用具有双流塔板的塔进行操作。

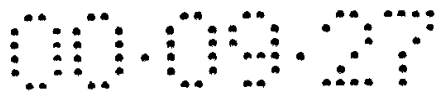
蒸馏塔通过将聚合反应抑制剂加入回流中来稳定：优选加入吩噻嗪、酚类化合物、N-O 化合物、铜盐、磺酸盐、或两种或多种这些物质的混合物，而且还优选吩噻嗪或对苯二酚、吩噻嗪与对苯二酚的混合物、对苯二酚单甲醚、对-亚硝基苯酚、亚硝基二乙基苯胺或四甲基-哌啶-1-羟基化物（Tetramethylpiperidin-1-oxylen），如 DE-A 1618141 所述。

更优选的是，该蒸馏塔使用吩噻嗪的磺酸盐作为聚合反应抑制剂来稳定。这些化合物可通过将吩噻嗪与相应磺酸按照 EP-A 0775686 进行反应，以简单方式而得到。特别优选使用硫代二苯基烷基苯磺酸铵，尤其是具有 C₆-C₂₀ 烷基的那些。

因此，本发明还提供了吩噻嗪的磺酸盐作为(甲基)丙烯酸的聚合反应抑制剂的应用。

所用的蒸发器或冷凝器同样是熟练技术人员已知的装置，优选使用在约 20-40℃ 下操作的罗伯特蒸发器或骤冷凝器。

在步骤 B，不仅生产出已讨论的包含(甲基)丙烯酸和乙酸的低沸点馏分，而且还生产出包含(甲基)丙烯酸和高沸点化合物的高沸点馏分。将这种作为底部产物得到的馏分进行分离步骤 C，其中通过蒸馏，以熟练技术人员熟悉的方式而得到纯(甲基)丙烯酸。



在该步骤中，在蒸馏分离(甲基)丙烯酸时，可得到作为塔顶产物的纯(甲基)丙烯酸。该步骤没有太大的分离困难，因此(甲基)丙烯酸可优选简单“拔顶”。

按照本发明，“拔顶”是指一种蒸馏，其中将产物直接由塔顶以蒸气形式取出并随后冷凝，而无需与任何回流进行接触。用于该工艺步骤的蒸馏塔基本上没有任何用于有效分离的内构件。

该“拔顶”操作利用喷射护板(Spritzschutz)进行，其中底部温度为约 50-120℃，优选 60-100℃，且压力根据所用的底部温度相应调整。

纯(甲基)丙烯酸在约 20-30℃下，借助骤冷而冷凝。

优选的是，喷射护板被用 150-200ppm 稳定剂，如对苯二酚单甲醚稳定的纯(甲基)丙烯酸冲击。

所得纯(甲基)丙烯酸的纯度为约 99.7-99.9% 重量，乙酸含量为约 100-800ppm，且糠醛不超过 1ppm。

主要包含(甲基)丙烯酸和乙酸的在步骤 B 中得到的低沸点馏分是无醛或基本上无醛的且基本上由约 70% 重量，优选约 80% 重量至约 95% 重量的(甲基)丙烯酸、约 3-15% 重量的乙酸、和约 0.5-10% 重量的水组成。在本发明方法的一个优选实施方案中，该低沸点馏分可常规地通过，例如在 DE-A 19547485 及其引用已有技术中描述的已有技术方法，用一种或多种烷醇进行酯化，DE-A 19547485 在此作为参考完全并入本发明。这样，在步骤(B)中得到的低沸点馏分直接被 C₁-C₁₂，优选 C₁-C₁₀，尤其是 C₄-C₈ 烷醇所酯化，其中精确酯化条件取决于所用的烷醇。

优选的烷醇为：

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

酯化进行时的典型条件如下：

烷醇：(甲基)丙烯酸比率：

1:0.7-1.2(摩尔)

催化剂:

硫酸或磺酸, 如对-甲苯磺酸

催化剂的量:

约 0.1-10% 重量, 优选约 0.5-5% 重量, 分别以起始原料为基稳定剂; 吩噻嗪、对苯二酚、对苯二酚单甲醚、苯二胺、和如果需要, 空气

稳定剂的量:

约 100-50000ppm, 优选约 500-2000ppm, 分别基于(甲基)丙烯酸。

反应温度:

约 80-160℃, 优选约 90-130℃

反应过程中的压力:

0.5-1.5 巴, 优选大气压

反应时间:

约 1-10 小时, 优选约 1-6 小时。

如果需要, 可以使用共沸剂如环己烷或甲苯来除去在酯化过程中产生的水。

酯化本身可在大气压、超大气压或低于大气压的压力下连续或间歇地进行, 优选总的方法连续进行, 即, 连续进行本文所述的步骤 A-F。

由于按照本发明, 将在步骤 B 中得到的低沸点馏分酯化, 结果得到一种不仅包含所需(甲基)丙烯酸酯而且还包含相应乙酸酯的酯化反应混合物。此外, 该酯化反应混合物包含一种或多种烷醇。

以常规方式分离出(甲基)丙烯酸酯, 一般来说, 这时, 首先通过洗涤去除催化剂和未反应的(甲基)丙烯酸, 然后优选通过蒸馏而分离酯化反应混合物。

这种分离一方面产生一种或多种(甲基)丙烯酸酯(在底部), 另一方面产生一种包含乙酸酯和一种或多种烷醇的分离混合物(步骤 E)。该分离混合物优选在另一步骤 F 进行水解, 得到一种包含一种或多种烷醇和乙酸盐的水解混合物。烷醇又可随后从该水解混合物中分离出。

在此的具体工艺步骤优选如下:

所得酯化反应混合物优选用碱金属氢氧化物水溶液，优选约 1-10 % 重量浓度的氢氧化钠溶液和水进行洗涤，这样可分离出酸（催化剂和未反应的羧酸）。

在常规蒸馏装置中，由基本上无酸的酯化反应混合物中得到尤其包含乙酸酯和未反应烷醇的低沸点馏分、以及主要包含（甲基）丙烯酸酯的底部产物。

一般来说，这是使用具有约 40-60 个塔板，优选泡罩塔板、筛板或双流塔板的蒸馏塔、或相应的填充塔进行的。

这时的底部温度取决于所用的烷醇，为约 50-150℃，并相应调整压力。回流比一般为约 3-10。该蒸馏塔通过加入约 50-500ppm 的抑制剂，优选吩噻嗪、对苯二酚、对苯二酚单甲醚、苯二胺、亚硝基化合物、或其混合物，利用回流来稳定。

这种情况下去除的低沸点馏分的量基本上取决于乙酸酯在酯化反应混合物中的浓度，且一般为加料的约 5-30 %。

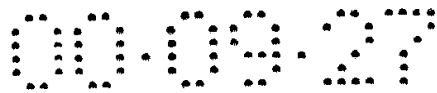
将得到的如上所述主要由烷醇（约 10-50 % 重量）、乙酸酯（约 10-80 % 重量）、和（甲基）丙烯酸酯（约 1-30 % 重量）组成的低沸点馏分在沸腾温度下，用 5-40 % 重量浓度的碱金属氢氧化物溶液水解约 1-10 小时。

在此，低沸点馏分可根据需要在另一蒸馏步骤中分离成主要由烷醇和乙酸酯组成的随后要水解的塔顶产物、和基本上由（甲基）丙烯酸酯组成的底部产物。

所得（甲基）丙烯酸酯优选供料到酯化反应混合物的蒸馏处理装置。

与碱金属氢氧化物溶液的反应（水解）可在大气压、超大气压或低于大气压的压力下连续或间歇地进行。优选使用搅拌式反应器或管式反应器来进行。

烷醇从所得水解混合物中的分离取决于该烷醇的性质，即，其在水中的溶解度。水不溶性烷醇形成第二相并因此容易分离。水溶性烷醇则例如，通过蒸馏或通过用空气或水蒸汽进行汽提而分离出。优选



将所得烷醇再次供料到酯化反应中。蒸馏分离或汽提可例如，在可加热的搅拌式反应器(其上安装有一个塔)中进行。可按常规方式供应能量(夹套加热、蛇管加热、循环加热等)。

烷醇在汽提塔中的汽提可常规进行。例如，热(约 40-80℃)的水解溶液可在塔顶加料并用空气(约 1-20 米³/米³)或水蒸汽(约 0.1-10t/m³)进行逆流汽提。烷醇可用常规的冷凝器，如管束热交换器或板式热交换器由汽提气体冷凝。

烷醇可随后再供料到步骤 D 的酯化反应。

本发明方法具有以下优点：

1. 所得(甲基)丙烯酸特别纯，即，没有或基本上没有醛且基本上没有乙酸。

2. 乙酸的蒸馏分离在进行时没有聚合反应问题。这是令人惊奇的，因为已知加入含氨基化合物可急剧降低(甲基)丙烯酸的稳定性。

3. 在蒸馏分离(甲基)丙烯酸和乙酸时作为低沸点馏分得到的(甲基)丙烯酸与乙酸的混合物在经济上可合理使用。

4. 由包含乙酸的馏分得到的(甲基)丙烯酸酯已没有醛，因此无需进一步纯化。

5. 通过本文定义的分离混合物的水解可回收结合在乙酸酯中的烷醇。因此可以省略因形成二元共沸物而操作困难的烷醇与乙酸酯的分离步骤，否则由于经济原因该步骤是必需的。

现参考实施例对本发明进行更详细说明：

实施例

在一个滞留容器中，将类似于 DE-A 4308087 通过丙烯氧化而制成且除了丙烯酸之外还基本上包含 0.1% 重量二丙烯酸、0.2% 重量乙酸、0.04% 重量丙酸、0.05% 重量马来酸、0.06% 重量糠醛、0.01% 重量苯甲醛、0.08% 重量水和 500ppm 吩噻嗪的粗丙烯酸与 0.2% 重量的碳酸氢氨基胍混合，然后在 23℃ 下通过循环泵送进行混合 6 小时。

将所得混合物供料到由具有 25 个塔板的双流蒸馏塔、罗伯特蒸发器和骤冷凝器组成的蒸馏装置中。将进料(11 米³/小时)在塔板 22 处



加入，底部温度为 87℃ 且塔顶温度为 68℃ (在 60 毫巴下)。骤冷凝器在 30℃ 下操作，其中循环量为 400 米³/小时。

该蒸馏塔用硫代二苯基十二烷基苯磺酸铵来稳定，该物质通过吩噻嗪 (600ppm) 与十二烷基苯磺酸 (1000ppm) 在骤冷液体中的反应而制成，所述骤冷液体作为回流被施加到最上的塔板 (2 米³/小时)。该骤冷液体用 300ppm 吩噻嗪来稳定，它除了丙烯酸还基本上包含 1.9% 重量的乙酸和 2.1% 重量的水。排出 1 米³/小时。

该蒸馏塔操作 30 天而没有任何问题。

将主要由丙烯酸组成的底部液体送至第二蒸馏装置的 Robert 蒸发器，该装置的蒸馏塔仅配有喷射护板且同样具有一个骤冷凝器 (400 米³/小时循环量，T=22℃)。骤冷液体用 200ppm 对苯二酚单甲醚来稳定。

底部稳定为 73℃ 且塔顶温度为 73℃ (在 60 毫巴下)。冷凝物 (9.3 米³/小时) 基本上具有以下组成：

99.8% 重量的丙烯酸

0.04% 重量的乙酸

0.04% 重量的丙酸和

0.03% 重量的水。

气相色谱不再能检测出醛。

每小时将基本上由 95.9% 重量丙烯酸、1.9% 重量乙酸和 2.1% 重量水组成的 500 克骤冷出料、以及 550 克丁醇、0.1% 重量吩噻嗪和 15 克硫酸装入由三个分别具有 1 升反应容积且配有塔、冷凝器和相分离容器的搅拌式反应器组成的搅拌式级联容器中。

搅拌式反应器中的反应温度分别为 103℃、117℃ 和 122℃，且压力为 700 毫巴。

在塔顶，所得到的由水、丁醇、乙酸丁酯和丙烯酸丁酯组成的混合物分离成水相和有机相；在加入 300ppm 吩噻嗪之后，将有机相作为回流供料到塔中。

将反应器出料 (930 克/小时) 冷却至 30℃，然后用 5% 浓度的氢氧化钠溶液中和未反应的丙烯酸和催化剂，用水进行洗涤，然后将混合

物在具有 60 个塔板的筛板塔中蒸馏。

该蒸馏塔的加料可在第 5 塔板处进行，底部温度为 109°C ，且塔顶温度为 86°C （在 160 毫巴下）。在塔顶，得到 910 克/小时的分离成有机相和水相的馏出物。在加入 300ppm 吩噻嗪之后，将 806 克/小时的有机相作为回流再次供料到蒸馏塔的最上塔板，除去 92 克/小时。

馏出物的有机相基本上包含 20% 重量的乙酸丁酯、36.6% 重量的丁醇、和 38.0% 重量的丙烯酸丁酯。

在另一筛板蒸馏塔（30 个塔板）中，从蒸馏塔底部流出的产物中将丙烯酸丁酯作为塔顶产物分离（738 克/小时）。底部温度为 108°C ，塔顶温度为 80°C （在 100 毫巴下），且回流比为 0.6。

所回收的丙烯酸丁酯的纯度为 99.8% 重量，包含 130ppm 的乙酸丁酯且无醛。

在一个搅拌式反应器中，将 1000 克馏出物有机相的混合物与 30% 浓度氢氧化钠溶液（2000 克）在回流下加热 2 小时。水解反应结束之后，将所形成的丁醇在真空（500 毫巴）下，利用蒸馏塔（10 个泡罩塔板），通过蒸馏从反应器中分离。冷凝物分离成水相和有机相（706 克）。有机相包含约 84% 重量的丁醇，在与新鲜丁醇混合之后可再次直接返回到酯化反应中。

如此可回收 79% 理论量的丁醇。