[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 69/54
C07C 67/08

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97103185.1

[43]公开日 1997年11月12日

[11]公开号 CN 1164528A

[22]申请日 97.2.5

[30]优先权

[32]96.2.6 [33]DE[31]19604267.4

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 G·艾福兰德 A·达姆斯 A·维克
H·阿青格 H·赫布斯特 G·耐斯勒
H·埃克斯纳 W·史密特
M·格森多福 T·多克纳

[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 黄泽雄

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸烷基酯的连续制备方法

[57]摘要

在反应区中，在酸酯化催化剂存在下，通过(甲基)丙烯酸与含有1至8个碳原子的一元醇反应连续制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法，从反应区中放出的产物混合物包括生成的(甲基)丙烯酸烷基酯、催化剂和在酯化过程中生成的沸点高于(甲基)丙烯酸烷基酯的副产物，在分离区中从产物混合物中用精馏分离(甲基)丙烯酸烷基酯。从反应区中放出的产物混合物加入精馏单元(Ⅰ)中，在该单元中，放出的产物混合物用精馏被分离成为至少一个含有(甲基)丙烯酸烷基酯的产物(Ⅰ)和含有催化剂的产物(Ⅱ)，产物(Ⅰ)加入另一精馏单元(Ⅱ)中，在该单元中(甲基)丙烯酸烷基酯用精馏分离。

# 权 利 要 求 书

1、连续制备（甲基）丙烯酸烷基酯的方法，该方法包括，在反应区中、在酸酯化催化剂存在下，使（甲基）丙烯酸与含有1至8个碳原子的一元醇反应，其中从反应区放出产物混合物，产物混合物包括生成的（甲基）丙烯酸烷基酯、催化剂和在酯化过程中生成的沸点高于（甲基）丙烯酸烷基酯的副产物，在一个分离区中用蒸馏从产物混合物中分离（甲基）丙烯酸烷基酯，其特征在于，将从反应区放出的产物混合物加入精馏单元Ⅰ中，在该单元中用精馏将放出的产物混合物分离成为至少一个含有（甲基）丙烯酸烷基酯的产物Ⅰ和含有催化剂的产物Ⅱ，将产物Ⅰ加入另一精馏单元Ⅱ中，在其中用精馏法分离（甲基）丙烯酸烷基酯。

2、根据权利要求1的方法，其中在反应区中的酯化是在均匀的无溶剂的液相中、在升温下，通过（甲基）丙烯酸和醇、特别是含有4至8个碳原子的醇的反应进行，（甲基）丙烯酸与醇的摩尔比为1：0.75至1：2，优选1：0.9至1：1.1，特别优选1：1，反应通过下述方式进行：将（甲基）丙烯酸、醇和催化剂加入反应区，而在停留时间中生成的水作为含有醇的混合物的组分经安装在反应区上面的精馏单元（Ⅲ）的顶部精馏除去，得到的馏出物分离成含有醇的有机相和含有水的水相，将有机相和需要时，水相返回精馏单元（Ⅲ）中，产物混合物从反应区中放出，加入分离区中，其中反应区优选包括至少两个串联的反应段，从一个反应段放出的物流成为下游反应段的进料物流，串联的反应区优选有2至4个在空间相互分离的反应段。

3、根据权利要求1或2的方法，其中从反应段上升的蒸汽加入单独的精馏单元中，它的回流液只返回第一反应段中。

4、根据权利要求2的方法，其中在第一反应段的温度是70－150℃，优选80－130℃，最后反应段的温度为100－160℃，优选110－130℃，反应温度优选沿串联方向上升。

5、根据权利要求2或4的方法，其中所有反应段的压力是100毫

巴至大气压，优选２００毫巴－７００毫巴，特别是使在所有反应段中的压力相同。

6、根据权利要求１，２和４中任一项的方法，其中使用的催化剂是对甲苯磺酸和/或其他有机磺酸，例如甲磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸和/或硫酸，在反应区中催化活性酸的含量，以其中存在的反应混合物为基准，是０.１－１０％（重量），优选０.１－６％（重量）对甲苯磺酸或等摩尔量的其他有机磺酸和/或硫酸。

7、根据权利要求１的方法，其中（甲基）丙烯酸和催化剂直接加入反应区中，待酯化的醇，优选正丁醇，经精馏单元（Ⅲ）加入反应区中，精馏单元（Ⅲ）是精馏塔，其中反应段包括具有对流汽化器的反应器。

8、根据权利要求７的方法，其中在精馏单元（Ⅲ）的顶部得到的水相基本全部排放，得到的有机相基本全部返回精馏单元（Ⅲ）中，从反应区中放出的产物混合物和水一起加入精馏单元（Ⅰ）中，其中和水一起加入精馏单元（Ⅰ）中的产物混合物在（Ⅰ）中被分离成含有催化剂和剩余的（甲基）丙烯酸的产物（Ⅱ）和含有（甲基）丙烯酸正丁酯，剩余的正丁醇和水的产物（Ⅰ），另外，产物（Ⅰ）还被分离成含有（甲基）丙烯酸正丁酯和正丁醇的有机相和水相。

9、根据权利要求８的方法，其中水相返回精馏单元（Ⅰ）中，在精馏单元（Ⅰ）中存在含水液相和有机液相，精馏单元（Ⅰ）是精馏塔（Ⅰ），从反应区放出的产物混合物加入精馏塔（Ⅰ）的下部，在精馏塔（Ⅰ）的上部加入水，其中得到的部分含有（甲基）丙烯酸正丁酯和正丁醇的有机相返回精馏塔（Ⅰ）的上部。

１０、根据权利要求８或９的方法，其中精馏单元（Ⅰ）得到的、含有催化剂和剩余的（甲基）丙烯酸的产物（Ⅱ）直接和/或经精馏单元（Ⅲ）基本全部返回反应区，优选返回第一反应段，放出在精馏单元（Ⅰ）中形成的至少部分产物（Ⅱ），并加入蒸馏单元（Ⅳ）中，在其中分离成含有正丁醇、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸正丁酯的产物（Ⅲ）和含有酸酯化催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸正丁酯的组分的产物（Ⅳ），产物（Ⅲ）返回精馏单元（Ⅰ）和/或反应区，其中产物（Ⅰ）的有机相加入精

馏单元（Ⅱ）中，在精馏单元（Ⅱ）中产物（Ⅰ）被分离成为：

a）含有剩余的正丁醇和沸点低于（甲基）丙烯酸正丁酯的组分的产物（Ⅴ），

b）（甲基）丙烯酸正丁酯，

c）沸点高于（甲基）丙烯酸正丁酯的产物（Ⅵ），

产物（Ⅴ）返回反应区，优选经精馏单元（Ⅲ）返回反应区，产物（Ⅵ）返回精馏单元（Ⅰ），精馏单元（Ⅱ）是精馏塔（Ⅱ），其中产物（Ⅴ）在精馏塔（Ⅱ）的上部被分离，产物（Ⅵ）从精馏塔（Ⅱ）的底部被分离，（甲基）丙烯酸正丁酯在精馏塔（Ⅱ）的下部以蒸汽形式作为侧线气流放出。

11、根据权利要求1的方法，其中使用的醇是2－乙基己醇，在精馏单元（Ⅲ）的顶部得到的部分水相返回精馏单元（Ⅲ）中，从反应区中放出的产物混合物加入精馏单元（Ⅰ）中，加入精馏单元（Ⅰ）中的产物混合物在其中被分离成为含有（甲基）丙烯酸2－乙基己酯、剩余的2－乙基己醇和剩余的（甲基）丙烯酸的产物（Ⅶ），和含有催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物（Ⅷ），从反应区中放出的产物混合物加入精馏塔（Ⅰ）的下部，其中从精馏塔（Ⅰ）的底部得到产物（Ⅷ），从精馏塔（Ⅰ）的顶部得到产物（Ⅶ）。

12、根据权利要求11的方法，其中部分产物（Ⅷ）直接或经精馏单元（Ⅲ）返回反应区，优选返回第一反应段，其中放出产物（Ⅷ）的一部分，并加入蒸馏单元（Ⅳ）中，在其中被分离成为含有2－乙基己醇，（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的产物（Ⅸ）和含有催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物（Ⅹ），产物（Ⅸ）返回精馏单元（Ⅰ）和/或反应区，其中通过用水萃取从产物（Ⅷ）和/或产物（Ⅹ）中分离催化剂，得到的水相返回反应区，在精馏单元（Ⅲ）中形成的部分水相用于萃取。

13、根据权利要求11的方法，其中从精馏单元（Ⅰ）放出的产物（Ⅶ）加入精馏单元（Ⅱ）中，在其中被分离成为：a）含有剩余的2－乙基己醇和沸点低于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物（Ⅸ），

b）（甲基）丙烯酸 2 - 乙基己酯，和 c）沸点高于（甲基）丙烯酸 2 - 乙基己酯的产物（XII），其中产物（XI）返回反应区，优选经精馏单元（III）返回反应区，产物（XII）返回精馏单元（ I ），产物（XI）在精馏单元（ II ）的上部被分离，产物（XII）从精馏塔（ II ）的底部被分离，（甲基）丙烯酸 2 - 乙基己酯在精馏塔（ II ）的下部以蒸汽形式作为侧线气流放出，在精馏单元（III）中生成的部分有机相被放出，以便从系统中除去低沸点副产物。

# 说 明 书

## （甲基）丙烯酸烷基酯的连续制备方法

本发明是关于通过（甲基）丙烯酸与含有1至8个碳原子的一元醇在酸酯化催化剂存在下反应连续制备（甲基）丙烯酸烷基酯的方法。

在本说明书中术语（甲基）丙烯酸通常指的是丙烯酸或甲基丙烯酸。在醇和有机酸的酯化反应中，通常发生典型的平衡反应，这些反应由强酸催化，作为典型的缩合反应，导至脱水。酯化平衡通常通过从反应混合物中除去水在希望的方向上移动。水可以通过蒸馏作为含有目的酯的共沸物的组分除去。从反应混合物中连续除去反应水同时伴随有从反应混合物中分离目的酯。通常随着酯化反应的进行连续地从反应混合物中除去水，但是生成的大量目的酯保留在反应混合物中。

这类酯化反应的例子是通过加入作为共沸剂的有机溶剂蒸馏除去反应水。但是，使用过量的（起始）醇也可用作这类共沸剂。在另一种反应中，水作为含有目的酯/醇/水和含有大于95%（重量）水的共沸物的组分蒸馏除去。

在上述酯化反应中生成的产物混合物主要含有过量醇、过量（甲基）丙烯酸、酸酯化催化剂和阻聚剂，加入阻聚剂是因为（甲基）丙烯酸和其酯易于聚合。另外，也可能存在共沸剂或有机溶剂，剩余的水和高沸点副产物（迈克尔加成物）。然后，目的酯必须从这些产物混合物中分离。根据Ullmann'sEncyclopedia of Indnstrial Chemistry, 5th edition, Vol. Al, VCHWeinheim, pages 168-169, 该分离一般通过首先用水洗涤产物混合物来进行。酸酯化催化剂和过量（起始）酸从有机产物相中进入水相中，由此从产物混合中除去。分离一般通过通用含水碱性溶液洗涤来完成。

然后，剩余的醇一般首先在第一精馏塔中从剩余的有机相中分离，目的酯在另一精馏塔中分离，在各种情况下均经塔顶分离。

该处理方法的缺点特别是生成大量严重污染的废水。另外，溶于含水

碱性溶液中的酸和醇一般不能直接和技术上简单地返回酯化，引起起始物料的损失。

无水处理方法是已知的，例如在制备丙烯酸2－乙基己酯的DE－C 2548561中描述。在该文献描述的处理方法中，过量的醇和过量的酸用蒸馏经塔顶部从产物混合物中分离。在下游的蒸馏塔中，目的酯从上述蒸馏塔的底部产物中用蒸馏分离。但是，用蒸馏从其中分离目的酯的底部产物还含有进行酯化反应的酸催化剂。另外，目的酯的蒸馏分离即使在减压下也需要高温。这导致在蒸馏分离中发生在进行酯化过程中以副产物生成的迈克尔加合物的再离解。再离解形成沸点低于目的酯的醇和酸和低沸点的烯，其是在脱水过程中由醇生成的，它们作为杂质存在于用蒸馏分离的目的酯中。用该方法得到的目的酯的纯度是不满意的。

GB－B1017522公开了制备丙烯酸正丁酯的方法。关于酯化条件，该专利描述了（起始）醇与（起始）酸的一定摩尔比和基于反应物总量的催化活性酸含量为0.5－5%（重量）。该方法的缺点是所需醇过量多，这样加速了不希望的二烷基醚的生成，在上述条件下，基于使用的丙烯酸量的丙烯酸正丁酯的收率不完全满意。

DE－C2552987公开了通过丙烯酸和含有1至4个碳原子的一元醇反应连续制备丙烯酸烷基酯的方法，其中醇与丙烯酸的摩尔比为1：1至2：1，反应在均匀的无溶剂的液相中在高温和在硫酸或有机磺酸催化剂存在下进行，丙烯酸、醇和酸催化剂连续地加入反应区，在几小时的停留时间中生成的丙烯酸烷基酯通过精馏作为至少一种含有除丙烯酸烷基酯之外的水或水和醇其他组分的含水共沸物的组分从安装在反应区上面的精馏塔的顶部分离。得到馏分Ⅰ分为含有生成的丙烯酸酯的有机相和水相。为了提高分离作用，部分有机相经顶部返回精馏区，在需要时部分水相经顶部返回精馏区以保持含水共沸物的组成。烷基酯用已知方法从剩余的有机相中分离，部分反应混合物从反应区中放出，用蒸馏分离高沸点物，得到的馏分返回反应区。

上述方法的主要目的是避免由（起始）醇生成不希望的醚。但是该方法的缺点是需要用蒸馏处理从反应混合物中排出的排出物，得到的馏出物

返回反应区，基于使用的丙烯酸的丙烯酸烷基酯的收率不令人满意。二烷基醚副产物生成的减少也不完全令人满意。另外，根据实施例所需的停留时间也不令人满意。这也于时空收率。人们认为这是由低的酸酯化催化剂浓度引起的。

本发明的目的是提供连续制备甲基丙烯酸烷基酯的方法，该方法不仅可得到最佳收率，而且反应条件温和，由此，除大大减少醚生成外，高沸点物生成较少，时空收率高，装置的操作弹性提高，由于设备数目减至最少而投资费用低。

我们发现该目的从连续制备（甲基）丙烯酸烷基酯的已知方法开始，通过以下步骤而达到，包括，在反应区中、在酸酯化催化剂存在下使（甲基）丙烯酸与含有1至8个碳原子的一元醇反应，其中从反应区放出产物混合物，产物混合物包括生成的（甲基）丙烯酸烷基酯、催化剂和在酯化过程中生成的沸点高于（甲基）丙烯酸烷基酯的副产物，在分离区用精馏从产物混合物中分离（甲基）丙烯酸烷基酯。本发明的方法的特征在于，将从反应区放出的产物混合物加入精馏单元Ⅰ中，在该单元中用精馏将放出的产物混合物分离成为至少一个含有（甲基）丙烯酸烷基酯的产物Ⅰ和含有催化剂的产物Ⅱ，将产物Ⅰ加入另一精馏单元Ⅱ中，在其中用精馏分离（甲基）丙烯酸烷基酯。

在本说明书中，术语精馏单元用作这种设备的通用名称，向其中加入热，产生蒸汽，蒸汽上升，与向下流动的液相接触。这些设备还包括简单蒸馏塔。但是，这些设备一般是具有内部配件的精馏塔，以提供液体和蒸汽之间的有效接触。所述内部配件是塔盘，例如泡罩塔盘，多孔板塔盘，特别是双流塔盘，床，填料或其类似物。为了简化了解该关系，各种精馏单元用罗马数字标识。不同的、特定描述的产物也用该方式标识。

因此，根据本发明，从反应区放出的产物混合物在第一精馏单元Ⅰ中用精馏分离成为从精馏单元Ⅰ上部放出的至少一个含有被分离的（甲基）丙烯酸烷基酯的产物Ⅰ，和在精馏单元Ⅰ下部得到的含有催化剂的产物Ⅱ。在精馏单元Ⅰ上部放出的含有（甲基）丙烯酸烷基酯的产物Ⅰ加入另一精馏单元Ⅱ中，在其中待分离的纯（甲基）丙烯酸烷基酯用精馏分离。

根据本发明的优选方案，在反应区中的酯化在均匀的无溶剂的液相中、在高温下通过（甲基）丙烯酸和一元醇反应进行，（甲基）丙烯酸与一元醇的摩尔比为1：0.75至1：2，优选1：0.9至1：1.1，特别优选1：1。其中，（甲基）丙烯酸、醇和催化剂加入反应区，而在停留时间中生成的水通过精馏作为含有醇的混合物的组分经安装在反应区上面的精馏单元Ⅲ的顶部除去。得到的馏分分离成为含有起始醇的有机相和含有水的水相。将有机相和在需要时水相返回精馏单元Ⅲ。不含大量水的反应混合物从反应区中放出，加入分离区。

反应区由一个或多个反应段组成。在本发明的具有多个反应段的实施方案中，优选将这些段串联。一个反应区放出的液流成为下游反应段的进料。这可通过溢流进行。如果单个的反应段是相互分开的设备，则考虑投资费用有2至4个设备。如果在同一个反应器中建立多于1　个反应段（例如使用金属隔离板），则反应段数也可以大于4。在多个反应段的情况下，蒸汽加入其液体优选进入第一反应段的一般精馏塔的反应段。

当该方法用含有4－8个碳原子的醇进行时，第一反应段的温度一般是　70－150℃，优选80－130℃，最后反应段的温度为100－160℃，优选110－130℃。优选设定反应温度是沿着串联方向反应温度升高。所有反应段的压力是100毫巴至大气压，优选200毫巴－700毫巴。在所有反应段中的压力优选相同。在反应段中反应物总停留时间是0.5－10小时，优选1－7小时，特别优选2－5小时。

关于酸酯化催化剂，优选使用对甲苯磺酸。在反应区中对甲基磺酸的含量，以其中存在的反应混合物为基准，是0.1－10%（重量），优选0.1－6%（重量）。酸酯化催化剂，例如硫酸和/或其他有机磺酸同样可以使用。

一般，（甲基）丙烯酸和催化剂直接加入反应区中。被酯化的醇优选经安装在反应区上面的精馏单元Ⅲ加入反应区中。精馏单元Ⅲ可以是已知结构类型的精馏塔，例如具有泡罩塔盘和筛板塔盘的精馏塔。反应段优选可由具有自然或强制对流蒸发器的反应器组成。

取决于待酯化的醇，细节上不同的操作方法是合适的和有用的。在低

级醇的反应中，酯和（甲基）丙烯酸的沸点如此接近，以至它们不再可能在精馏单元Ⅱ中用精馏经济地分离。这种情况适用于丙烯酸正丁酯。为此，将水加入精馏单元Ⅰ中以保留丙烯酸在液相中。由此得到的工艺步骤由正丁醇与（甲基）丙烯酸酯化说明。

含有大于4个碳原子的醇，特别是含有8个碳原子的醇的酯化用2－乙基己醇酯化的例子更详细地描述，其中由于酯和（甲基）丙烯酸的沸点差更大，因此，不必向精馏单元Ⅰ中加水。

所以，首先含有1－4个碳原子的醇与（甲基）丙烯酸的酯化用正丁醇作为醇举例描述。在这里，将在精馏单元Ⅲ顶部得到的水相放出，优选全部放出。从反应区中放出的产物混合物与水一起加入精馏单元Ⅰ中，与水一起加入精馏单元Ⅰ中的产物混合物在精馏单元Ⅰ中被分离成含有催化剂和剩余的甲基丙烯酸的产物Ⅱ和含有（甲基）丙烯酸正丁酯、剩余的正丁醇和水的产物Ⅰ。含有水的产物被分离为含有（甲基）丙烯酸正丁酯和正丁醇的有机相和水相。水相优选部分返回精馏单元Ⅰ中。该精馏单元的结构可以是如同上述结构类型的精馏塔。从反应区中放出的产物混合物加入精馏塔Ⅰ的下部，水优选加入精馏塔Ⅰ的上部。在精馏单元Ⅰ中产生含水液相和有机液相。

得到的含有（甲基）丙烯酸正丁酯和正丁醇的部分有机相返回精馏塔Ⅰ的上部。在精馏单元Ⅰ中得到的含有催化剂和剩余的（甲基）丙烯酸的产物Ⅱ可以基本上全部直接和/或经精馏单元Ⅲ返回反应区，优选返回第一反应段。在该工艺过程中，在精馏单元Ⅰ中得到的部分产物Ⅱ可以放出并加入另外的蒸馏单元ⅠⅤ中。在其中产物可以分离成含有正丁醇、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸正丁酯的产物Ⅲ和含有催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸正丁酯的组分的产物Ⅳ。含有正丁醇、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸正丁酯的产物Ⅲ可以返回精馏单元Ⅰ和/或反应区。

产物Ⅰ的有机相优选加入精馏单元Ⅱ中，在其中分离成ａ）含有剩余的丁醇和沸点低于（甲基）丙烯酸正丁酯的组分的产物Ⅴ，ｂ）目的酯（甲基）丙烯酸正丁酯，和ｃ）含有沸点高于（甲基）丙烯酸正丁酯的组分的产物Ⅵ。产物Ⅴ优选经精馏单元Ⅲ循环至反应区。产物Ⅵ返回精馏单元Ⅰ。

精馏单元Ⅱ可以是结构如同上述结构类型的精馏塔Ⅱ。上述产物Ⅴ在精馏塔Ⅱ上部分离，产物Ⅵ在精馏塔Ⅱ的底部分离，（甲基）丙烯酸正丁酯在精馏塔Ⅱ的下部用侧线以蒸汽形式放出。气体目的产物（甲基）丙烯酸正丁酯被冷凝，可以混入贮存稳定剂。

含有5－8个碳原子的醇的酯化将用2－乙基己醇酯化的例子说明。其中，从反应区放出的产物混合物加入精馏单元Ⅰ中。在精馏单元Ⅲ顶部得到的部分水相返回精馏单元Ⅲ中。加入精馏单元Ⅰ中的产物混合物被分离成为含有（甲基）丙烯酸2－乙基己酯，剩余2－乙基己醇和剩余的（甲基）丙烯酸的产物Ⅶ和含有催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物Ⅷ。在这里，精馏塔Ⅰ优选再用作精馏单元Ⅰ。从反应区中放出的产物混合物加入该塔的下部。产物Ⅷ从该精馏塔的底部得到，产物Ⅶ在顶部得到。部分产物Ⅷ直接和/或经精馏单元Ⅲ返回反应区，优选返回第一反应段。部分产物Ⅷ优选放出，加入蒸馏单元Ⅳ中，在其中分离成含有2－乙基己醇，（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的产物Ⅸ和含有酸酯化催化剂和沸点高于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物Ⅹ。

然后，产物Ⅸ可以返回精馏单元Ⅰ和/或反应区。酸酯化催化剂可以通过用水萃取从产物Ⅷ和/或产物Ⅹ中部分或全部分离，而得到的水相可以部分或全部返回反应区。在精馏单元Ⅲ中得到的部分水相可以用于该萃取过程。从精馏单元Ⅰ得到的产物Ⅶ可以加入精馏单元Ⅱ中，在其中被分离成a）含有剩余的2－乙基己酯、（甲基）丙烯酸和沸点低于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的产物ⅩⅠ，b）目的酯（甲基）丙烯酸2－乙基己酯，和c）含有沸点高于（甲基）丙烯酸2－乙基己酯的组分的产物Ⅻ。然后，产物Ⅺ可以返回反应区，优选经精馏单元Ⅲ返回反应区，而产物Ⅶ可以返回精馏单元Ⅰ。精馏单元Ⅱ的优选结构是精馏塔，在其中，产物Ⅺ可以在上部分离，产物Ⅻ从底部分离和（甲基）丙烯酸2－乙基己酯在下部作为侧线支流以蒸汽形式放出。

本发明的更详细说明和优点可以在用附图描述的实施例中找到。在附图中：

图1表示制备丙烯酸正丁酯装置的工艺流程图。

图2表示制备丙烯酸2－乙基己酯装置的工艺流程图。

相同或有相同作用的设备具有相同的参考编号。精馏塔用罗马数参考编号。为了清楚起见，用罗马数编号的产物标识也特别适合于这些具体实施例中。

图1所示的为了实施本发明制备丙烯酸正丁酯的方法的装置有三个精馏塔Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、和蒸馏单元Ⅳ。该装置还有两个用管线7串联连接的反应器5和6，这样形成串联反应系统。对流蒸发器8和9连接在反应器5和6上。6.4mol/小时丙烯酸经管线10加入第一反应器5中，4mol/小时正丁醇经安装在第一反应器5上的塔Ⅲ加入其中，正丁醇经管线12加入塔Ⅲ中。（为了简便，下文中使用丁醇表示正丁醇）另外，含水对甲苯磺酸催化剂经管线11加入第一反应器5中，加入量是使用的起始物料的1.5%（重量）。在第一反应器5中反应在100℃进行，在下游的第二反应器6中反应在105℃进行，系统压力380毫巴，反应区中停留时间约3小时。

由反应器5和6上升的蒸汽经管线13和14引入装备25块泡罩塔盘的作为第一精馏单元的塔Ⅲ中，在其中进行精馏。该塔在360毫巴塔顶压力下操作。塔Ⅲ的顶部产物不含丙烯酸。该产物在表面冷凝器16中冷凝后送入分离器17中。在其中，分离出含有70%（重量）丁醇、12%（重量）丙烯酸丁酯，≤13%（重量）水，4%（重量）乙酸丁酯和2000ppm二丁基醚的有机相。有机相作为回流液经管线18全部返回塔Ⅲ中。在分离　中得到的水相还含有60%（重量）丁醇，300ppm丙烯酸丁酯，750ppm乙酸丁酯，为了提高反应的转化率，将水相完全分离出来，经管线19加入下游的精馏塔Ⅰ的冷凝器20中。

由第二反应器6流出的液体粗酯经管线21加入精馏塔Ⅰ中。粗酯含有78%（重量）目的产物丙烯酸正丁酯，约4%（重量）未反应的起始物料丁醇和约4%（重量）未反应的起始物料丙烯酸，多达5%（重量）催化剂，0.2%（重量）水，和最多20ppm二丁基醚。剩余物是高沸点物，特别是含氧化酯化合物。

丙烯酸和高沸点物与部分产物和醇一起在精馏塔Ⅰ中以底部产物（产物Ⅱ）分离出来，精馏塔Ⅰ装配２５块直径５０ｍｍ的双流塔盘和在常压下操作。底部产物（产物Ⅱ）含有２０％（重量）丙烯酸，４５％（重量）丙烯酸丁酯，３％（重量）丁醇，８％（重量）水。经管线２１加入的进料约４５％由管线２２返回第一反应段。

大部分高沸点物（多达加入量的８０％）在精馏塔Ⅰ的液相中裂解，生成起始物料和产物。因为在底部温度１０５℃时底部产物中丙烯酸和水的含量高，仅生成少量低沸点副产物（≤２００ｐｐｍ二丁基醚）。这些副产物与主要产物流一起以低沸点最低非均匀共沸混合物形式经塔Ⅰ的顶部分离出来，经管线２３加入冷凝器２０中。该塔中的液体和顶部产物在９５℃被分离成水相和有机相。为了保持在塔Ⅰ中的非均匀共沸，将从倾析器２４经管线２５放出的水相和从倾析器２４经管线２６放出的有机相作为回流液处理。水相含有≤３％（重量）有机组分，主要是丁醇。有机相含有７５－８５％（重量）丙烯酸丁酯，１４－２０％（重量）丁醇，２－３％（重量）水，１５００ｐｐｍ乙酸丁酯。与反应中随着转化过程产生的过量水从系统中经管线２７除去。

占加入酯化反应区起始物料５％（重量）的塔底产物（产物Ⅱ）经管线　２８放出，加入壁加热的搅拌容器Ⅳ中。在其中，该产物在常压和１８０℃间歇蒸发直到粘度明显增加为止，其中还存在的起始物料丁醇和丙烯酸和产物丙烯酸丁酯（产物Ⅲ）　首先蒸馏出去。馏出物的量占加入量的多达６５％（重量）。在随后的高沸点物的裂解中，基于加入原料量的约８５％的蒸馏物进行裂解，到最后只有少量低沸点物例如丁烯和二丁基醚生成。在搅拌容器Ⅳ中由裂解得到的浓缩的蒸汽（产物Ⅳ）主要由丙烯酸、丙烯酸丁酯、丁醇和水组成。该产物直接循环至塔Ⅰ的底部以分离高沸点物。不再进行精馏。

在塔Ⅰ中由共沸精馏得到的顶部有机产物（产物Ⅰ），不含高沸点物和丙烯酸，将其经管线３１加入装配２５块直径５０ｍｍ双流塔盘的和在顶部压力４５０毫巴下操作的精馏塔Ⅱ中，在其中精馏。丁醇、剩余的水和存在的任何低沸点物作为顶部产物（产物Ⅴ）经管线３２放出。顶部产

物含有65－70%（重量）丁醇，20－30%（重量）丙烯酸丁酯，8－10%（重量）水，≤500ppm二丁基醚，≤4000ppm乙酸丁酯。该顶部产物（产物Ⅴ）在冷凝器33中冷凝，60%冷凝液作为回流液经管线34返回精馏塔Ⅱ的顶部。剩余的冷凝液经管线35与经管线12加入的新鲜醇一起首先经塔Ⅲ加入酯化反应中。丙烯酸丁酯在塔Ⅱ的液相中浓缩，达到希望的色数，分离出工艺稳定剂，经管线36作为侧线支流以汽相形式放出，在冷凝器37中冷凝；经管线38输送。纯产物含有≤50ppm丁醇，≤50ppm二丁基醚，≤150ppm水，≤50ppm丙烯酸。

占该塔加料量≤2%（重量）的底部流出液流（产物Ⅵ）经管线39加入塔Ⅰ的底部分离高沸点物。

剩余物从搅拌容器Ⅳ中经管线40放出。管线41将塔Ⅲ和Ⅱ与真空泵连接。从塔Ⅲ放出的废气经管线42排出。塔Ⅰ和Ⅱ的液相分别由对流汽化器　43和44加热。

纯酯的纯度≥99.9%，基于丙烯酸和醇的收率在各种情况下是理论量的98%。

在另外的实验中，第二酯化反应器6进行操作，从第一反应器5放出的粗酯经管线7直接引入塔Ⅰ的底部。反应在105℃进行。两个反应器使用相同的进料流量，这样停留时间减少，和使用其他相同的工艺参数，可以得到粗酯，粗酯含有71%（重量）所需产物丙烯酸正丁酯，0.4%（重量）水，最多20ppm二丁基醚，约7%（重量）起始物料丁醇，约7%（重量）起始物料丙烯酸，高达5%（重量）催化剂。剩余物是高沸点的副产物，特别是含氧酯化合物。

得到的粗酯用与第一实验相类似的方法在处理部分在相同的工艺参数下提纯，得到99.9%纯产物，基于起始物料的总收率98%。

图2中所示的实施本发明方法的装置用于制备丙烯酸2－乙基己酯。

2－乙基己醇与丙烯醇的酯化反应在由具有相同容积的反应器5和6组成的两级串联酯化区中进行。丙烯酸经管线10加入反应器5中，对甲苯磺酸催化剂经管线11加入对流汽化器8中。反应组分2－乙基己醇经

管线12加入精馏塔Ⅲ的顶部，塔Ⅲ下部由管线13与反应器5连接。在反应器5和6中酯化生成的含有反应水的蒸汽经管线3和14加入具有十块理论板的精馏塔Ⅲ中，塔Ⅲ在压力270毫巴下操作。该压力由与冷凝器16连接的管线15和由与真空泵连接的管线41保持。在冷凝器16中生成的冷凝液在分离器17中分离成两个液相。分离出来的辛烯经管线45送出。反应水经管线46送出。

由于起始物料在常温下加入反应器5中和在反应中生成大量水，所以，需要向第一反应器5中加入大量热量以保持反应温度为110℃。可以使用外部的对流汽化器8，从必须混合该容器内容物来看，对流汽化器8是特别有利的。从反应器5经管线7放出的底部产物经另一对流汽化器9加入第二反应器6中，其中反应温度120℃。第二汽化器9的结构与对流汽化器相同，尽管加入热量很少也能保证混合容器内容物的充分循环。也加入贫空气作为助稳定剂。由于丙烯酸和水浓度降低，第二反应器6在高温下操作。反应器6中生成的底部产物经管线21放出。反应中放出的所有物料，含有目的产物，即生成的丙烯酸2－乙基己酯，所有低沸点起始物料和副产物，经管线21和另一对流汽化器43加入精馏塔Ⅰ的下部，塔Ⅰ的结构如同浓缩塔，装配十块双流塔盘，用于高沸点物的分离。目的产物，即丙烯酸2－乙基己酯和所有低沸点起始物料和副产物（产物Ⅶ）由顶部经管线23放出，流过与真空管线41连接的冷凝器后经管线31加入提纯塔Ⅱ的顶部，该塔作为汽提塔操作。

用于高沸点物分离的塔Ⅰ在底部压力100毫巴的和顶部压力70毫巴下操作。温度是150℃。

在用于高沸点物分离的塔Ⅰ中生成的底部产物（产物Ⅷ）经管线28放出，冷却至50℃，加入萃取单元中。有机相中的对甲苯磺酸含量通过由管线53加入部分酯化水降低至裂解的最佳值1.5%。流出的水流含有高达30%对甲苯磺酸，由管线54放出，有机相由管线55放出，加入蒸馏单元Ⅳ中。在后者中，还存在的产物在180℃和压力60毫巴首先间歇汽化。然后，裂解含有高含量的对甲苯磺酸和氧化酯的剩余物，生成起始物料、目的产物、水和辛烯副产物。由裂解部分出来的混合的顶部产

物经管线25放出，液化，经管线39返回高沸点物分离塔的底部。剩余的粘稠剩余物由管线40放出和在剩余物焚化设备中处理。

产物（产物Ⅶ）由管线31加入提纯塔Ⅱ顶部中，还存在的起始物料和低沸点次要组分（产物Ⅻ）经管线32放出，加入冷凝器33中。形成的冷凝液经管线48返回串联酯化反应器的第二级6中。塔Ⅱ的液相用类似于酯化中使用的汽化器的对流汽化器44加热。

纯产物丙烯酸2－乙基己酯以蒸汽形式经管线36放出，经洗涤器的除沫器加入纯产物冷凝器37中以便避免色数问题，和为稳定产物，可以将用作工艺抑制剂的吩噻嗪改变为用作贮存稳定剂的氢醌单甲基醚。纯产物经管线38送出。贮存稳定剂经管线39加入。用作工艺抑制剂吩噻嗪经管线49加入精馏塔Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的顶部。

具体实施例用图2中描述的所示的实验设备进行。在该实施例中，使用可用容积2L的二个酯化反应器5和6，直径50mm的玻璃塔盘塔安装在这两个反应器的上面，所述塔装配20块泡罩塔盘和在该塔顶的相分离器。操作压力是270毫巴。对流汽化器用于加热酯化反应器。在停留时间4小时时，用加入1.5%（重量）对甲苯磺酸水溶液的办法使丙烯酸与2－乙基己醇按化学计量比例反应，同时连续蒸馏除去生成的反应水，得到丙烯酸2－乙基己酯（EHA）。第一酯化反应器5中温度是110℃，第二酯化反应器6中温度是 120℃。第一反应器5的流出物中EHA浓度是70%（重量），第二反应器6的流出物中EHA的浓度是82%。低沸点次要组分（主要是裂解中生成的辛烯）在精馏塔Ⅲ的顶部富集至经管线45放出的废液流只含＜10%有用组分，即2－乙基己醇和丙烯酸2－乙基己酯。用塔的含水回流液，在塔的整个高度上产生两个水相。这能使在塔的顶部放出的丙烯酸＜100ppm。在平衡时以化学计量生成的酯化水含有约1.5%有机组分（主要是2－乙基己醇和辛烯）。

由管线21放出的酯化产物不含催化剂酸和实验塔Ⅰ中生成的高沸点物，塔Ⅰ直径50mm，装配十块双流塔盘和对流汽化器和立式管束冷凝器。以回流比0.5加入的5%粗酯从塔的底部作为高沸点流出物放出，加入裂解步骤，而剩余物作为不含高沸点物（氧化酯＜10ppm）的顶部

产物放出。该塔的进料直接进入塔的底部，塔Ⅰ仅作为精馏塔操作。在顶部压力80毫巴时，底部温度可以保持在最高150℃。不含高沸点物的顶部产物在直径50mm的实验塔Ⅱ中分离，塔Ⅱ装配25块双流塔盘，顶部压力80毫巴，最高底部温度140℃，得到含有起始物料丙烯酸和2－乙基己醇和50%（重量）丙烯酸2－乙基己酯的顶部馏分及纯产物。顶部馏分返回第二酯化反应器6中。从塔的底部放出蒸汽形式的不含高沸点物和工艺稳定剂的纯产物，该塔用自然对流的汽化器加热，放出的蒸汽产物在用惰性覆盖材料调节的冷凝器中液化。得到含量＞99.8%（重量）丙烯酸2－乙基己酯。该塔的液相中微量高沸点组分的聚集通过在该塔的底部放出相当于流出液体量2%的液体而避免，放出的液体加入高沸点物分离段的底部。高沸点物分离段的底部排出物在用水部分萃取催化剂酸以后，在裂解容器Ⅳ中蒸发至含有机物质20%，裂解容器Ⅳ在60毫巴和最高温度180℃下间歇操作。得到的剩余物含有催化剂酸对甲苯磺酸和不能裂解或汽化的高浓度高沸点物。该剩余物在工艺过程中不能再利用，放掉。含有80%EHA，10－12%辛烯和丙烯酸、水和2－乙基己醇的顶部产物在热交换器中冷凝，返回高沸点的分离段的底部。

在该实验单元连续稳态操作中可以得到基于起始物料的收率98%。仅有使用的2%起始物料以副产物损失。

使用的稳定剂溶液是浓度2%的吩噻嗪的2－乙基己醇溶液，经计量进入各个的工艺段顶部冷凝器中，其量为基于该段相应进料流的100ppm。所有自然对流汽化器都暴露在作为助稳定剂的空气中。

从塔Ⅰ的酯化产物中除去所有高沸点次要组分、特别是催化剂对上述方法是特别有利的。这样可避免高沸点物和/或目的产物在提纯塔Ⅱ的液相中再分解生成起始物料，因而避免了纯产物被低沸点分解产物、特别是丙烯酸的污染。

如同通用方法那样，如果沸点低于目的酯的组分（特别是丙烯酸和起始醇）首先从酯化产物中分离，不可能分离不含低沸点、特别是不含丙烯酸的纯产物，因为在催化剂和高沸点物存在下在提纯塔的液相中发生分解反应，正如下述实施例说明的：

在塔Ⅰ中从管线21放出的酯化产物不含沸点低于目的酯的次要组分，也不含起始物料丙烯酸和2－乙基己醇。从塔Ⅰ的底部放出的粗酯不含低沸点物但被高沸点物、特别是催化剂污染，该粗酯在直径50mm并装配25块双流塔盘的实验塔中在回流比2下精馏。虽然加入的粗酯不含丙烯酸，但是从该塔的顶部放出的粗酯却含有1400ppm丙烯酸，即目的酯中发现的丙烯酸仅仅由于该塔的液相中的分解反应而增加。但是，在纯酯以顶部产物分离时蒸馏除去丙烯酸是不可能的，因为丙烯酸比目的酯的沸点低。

上述实验结果和进一步研究表明两个酯化反应器5和6在压力180－500毫巴，优选180－350毫巴下在操作是有利的。第一反应器5中的温度可以是80－120℃，在第二反应器中的温度可以是100－140℃。我们发现，作为在反应器5和6中用于酯化反应的催化剂，酸催化剂、特别是有机磺酸、优选对甲苯磺酸的用量为0.1－4%(重量)，优选0.5－2%（重量）是特别有利的。

在反应器中（甲基）丙烯酸和醇的停留时间是0.5－8小时，优选1－6小时。粗酯经管线21进入精馏塔Ⅰ中，在回流比0.5下从该塔的底部放出＜10%（重量），优选＜5%（重量）高沸点流出物，将其加入裂解步骤中。塔Ⅰ的顶部压力可以是50－400毫巴，优选＜120毫巴。该塔的最高底部温度优选≤150℃。不含高沸点物的塔Ⅰ的顶部产物经管线26加入塔Ⅱ中，可以在其中处理，顶部压力50－400毫巴，优选＜120毫巴，底部温度＜140℃。在上述范围的最佳值时产物含有＞ 99.8%（重量）纯产物，在该实施例的情况下，丙烯酸2－乙基己酯经管线36放出。

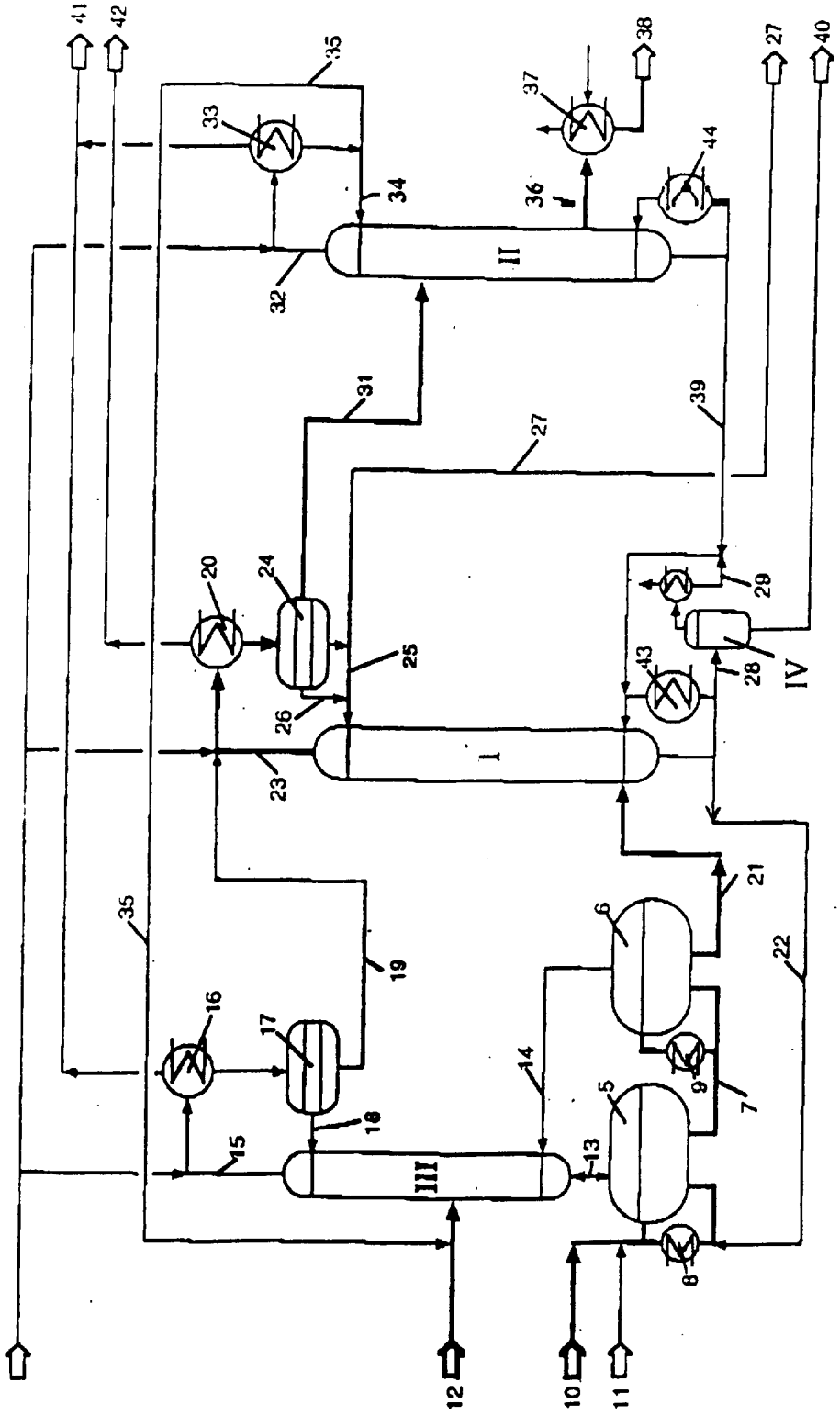

41
42
35
33
34
32
II
37
38
36
44
27
40
31
39
27
20
24
25
26
23
I
29
28
IV
43
21
6
22
19
16
17
18
15
III
14
5
13
9
7
8
12
10
11

图 1

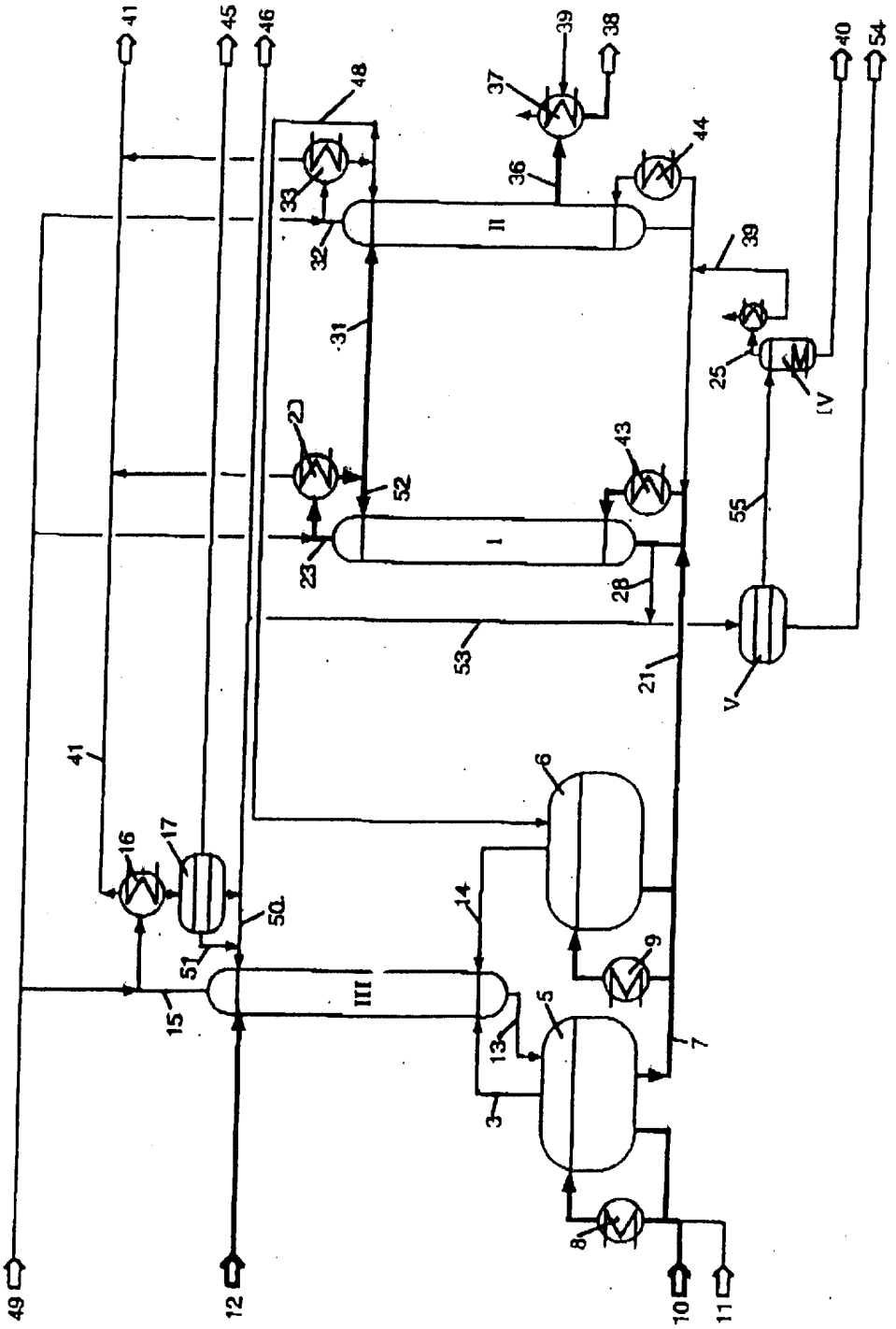

41
45
46
48
39
38
37
40
54
44
36
33
32
II
39
31
25
IV
23
43
52
55
I
23
28
53
21
V
41
6
16
17
14
50
51
9
III
15
13
5
7
3
8
49
12
10
11

图 2