

制备(烷基)丙烯酸酯的方法和系统

技术领域

本发明涉及有机合成领域，具体地，涉及一种制备(烷基)丙烯酸酯的方法和用于制备(烷基)丙烯酸酯的系统。

背景技术

(甲基)丙烯酸酯具有活泼双键，是一类重要的精细化工产品和高分子聚合单体，其均聚物或者共聚物具有耐水、柔性、硬性、抗冲击性的特点，常用作油品添加剂、吸附树脂、胶粘剂和内增塑剂，在涂料、油品添加剂、塑料、造纸、皮革和化妆品等领域都有着广泛的用途。

(甲基)丙烯酸酯制备通常采用酯交换法或(甲基)丙烯酸直接酯化法制备，相对于酯交换法，(甲基)丙烯酸与脂肪醇直接酯化的反应效率更高，即(甲基)丙烯酸与高级脂肪醇进行酯化反应；为促进反应进行，需要将水不断移除；通常采用向反应体系中加入可与水形成共沸的低沸点溶剂，通过低沸点溶剂和水共沸，提高水的移除速率；CN1733687A公开了一种(甲基)丙烯酸酯的制备方法，向反应体系中加入苯、甲苯、环己烷、四氯化碳、氯仿、正戊烷和正己烷为水的共沸剂，强化水的移除，产物收率可达97.8%。该方法的缺陷在于向反应混合物中加入了新的物质作为共沸溶剂，一方面增大了反应体系的精馏提纯难度，另一方面共沸溶剂在再循环至上游重复利用之前须进行纯化；溶剂共沸法虽然能够高效快速地提高酯化反应转化率，但溶剂二次蒸馏、过程损失等问题较为突出，整体能耗和时间较长，且产物色泽较差。现有的连续化生产甲基丙烯酸酯方法中，如CN113416133A，将固体酸催化剂填充在精馏塔中，通过水的实时原位移除以提高反应效率，这种方法的能耗较高，虽然能在一定程度上促进酯化反应的正向进行，但即使使用大量的阻聚剂，甲基丙烯酸酯发生自聚的风险仍较高，影响甲基丙烯酸酯的收率。

另外，在丙烯酸酯制备过程中产生大量的含酸水溶液，这种含酸水溶液主要成分包括丙烯酸，具有酸浓度高、成分复杂、毒性大等特点，这对环境带来严重问题，因此需要对含酸水溶液进行后处理。然而，后处理方法带来了额外的成本和能耗。而且制备的产物中，还含有阻聚剂

等杂质，在现有技术中通常使用碱洗方法去除阻聚剂，然而碱洗方法将产生大量的碱性废溶液，因此这同样对环境带来不利影响，增加了后处理的负担。

5 发明内容

本发明的目的是为了克服在现有技术的制备(烷基)丙烯酸酯过程中存在的能耗高和自聚风险大的问题以及在丙烯酸酯制备过程中产生大量需要后处理的含酸水溶液和碱性废溶液的问题。

为了实现上述目的，根据本发明的第一方面，本发明提供了一种制备(烷基)丙烯酸酯的方法，该方法包括：

(1) 将(烷基)丙烯酸、醇和任选的阻聚剂混合以进行第一段酯化反应；

(2) 分离在第一段酯化反应的产物中的水相，并在剩余有机相中加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂，使有机相进行第二段酯化反应；和任选地

(3) 分离在前一段酯化反应的产物中的水相，并排出包含酯化产物的剩余有机相，或者在该剩余有机相中继续加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂，使有机相进行第 N 段酯化反应， $N \geq 3$ ，如此循环多次，并排出包含酯化产物的剩余有机相，和任选地，

(4) 将步骤(3)获得的包含酯化产物的剩余有机相进行后处理以得到纯化的(烷基)丙烯酸酯。

根据本发明的第二方面，本发明提供了一种用于制备(烷基)丙烯酸酯的系统，特别地实施根据上述第一方面的方法的系统，其包括：多个串联的酯化反应器，一个或多个分别与每个反应器相连的用于分离有机相和水相的相分离器或蒸馏器；其中每个酯化反应器包括单独用于进料新鲜反应原料的入口或者在酯化反应器与相分离器或蒸馏器之间有用将新鲜反应原料引入到来自前一段反应且已分离水相的剩余有机相的入口。

发明人基于以下的发现而提出了本发明：当用于制备(烷基)丙烯酸酯的方法通过分段反应进行以将每段反应转化率控制在一定范围内，并且在每段反应后除去水相，在剩余有机相中补加适量的(烷基)丙烯酸酯，可以在显著减少在该方法中的(烷基)丙烯酸酯的使用量（因此减少

需要后处理的含酸水溶液的量)的同时,还能提高醇的转化率,而且分段反应使得反应时间能显著缩短。

通过本发明的上述技术方案,本发明可实现连续制备(烷基)丙烯酸酯,并且本发明的方法的反应周期短,工艺能耗、三废排放和(烷基)丙烯酸自聚风险都显著较低,具有显著的经济效益和环保优势。

附图说明

说明书附图用来图示说明本发明的技术方案,并且构成说明书的一部分,但并不构成对本发明的限制。其中:

10 图 1 显示了根据本发明的技术方案的简单示意图。

具体实施方式

以下具体实施方式对本发明的技术方案进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明本发明的优选实施方案,并不旨在限制本发明的范围。

在本发明的说明书中所披露的任何具体数值(包括数值范围的端点)都不限于该数值的精确值,而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值,例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且,对于所披露的数值范围而言,在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间,以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围,这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明,否则在本发明的说明书中所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义,如果术语在本文中有定义,且其定义与本领域的通常理解不同,则以本文的定义为准。

25 在本发明的说明书中,除了明确说明的内容之外,否则未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且,本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合,由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分,而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容,除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

30 在本发明的说明书中提及的所有专利和非专利文献,包括但不限于教科书和期刊文章等,均通过引用方式将全文并入本文中。

在本发明的说明书中，术语“包含”与“包括”和“含有”同义，并且是包容性的或开放性的，而不排除未说明的其它要素。应理解的是，术语“包含”包括排它性和封闭性的术语“由...组成”。在本发明的说明书中，术语“载体”与“基质载体”具有相同的含义，在本发明中同等使用。

在本发明的说明书中所公开的性能参数的测量，如果没有明确规定，则通过本领域中最常规的方法进行实施。在本发明的说明书中，在未作相反说明的情况下，使用的术语“(烷基)丙烯酸”指丙烯酸和/或(烷基)丙烯酸；“(烷基)丙烯酸酯”，指丙烯酸酯和/或(烷基)丙烯酸酯。

10 根据本发明的第一方面，本发明提供了一种制备(烷基)丙烯酸酯的方法，其特征在于，该方法包括：

(1) 将(烷基)丙烯酸、醇和任选的阻聚剂混合以进行第一段酯化反应（也称为“一级酯化反应”）；

15 (2) 分离在第二段酯化反应的产物中的水相，并在剩余有机相中加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂，使有机相进行第二段酯化反应（也称为“二级酯化反应”）；和任选地

(3) 分离在前一段酯化反应的产物中的水相，获得并排出包含酯化产物的剩余有机相，或者在该剩余有机相中加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂，使有机相继续进行第 N 段酯化反应（也称为“N 级酯化反应”）， $N \geq 3$ ，如此循环多次，并排出包含酯化产物的剩余有机相，和任选地，

20 (4) 将步骤(3)获得的包含酯化产物的剩余有机相进行后处理以得到纯化的(烷基)丙烯酸酯。

根据本发明的第一方面的一种优选的实施方式，如图 1 所示，使
25 (烷基)丙烯酸、醇和任选的阻聚剂混合并作为反应物料送入第一酯化反应器以进行第一段酯化反应（也称为“一级酯化反应”），在醇的转化率达到一定值后，使反应中止，并使反应物料冷却至室温，然后进入脱水装置以进行水相和有机相的分离，使有机相、补加的(烷基)丙烯酸和任选的阻聚剂进入第二酯化反应器以进行第二段酯化反应（也称为“二
30 级酯化反应”），其中补加的(烷基)丙烯酸和任选的阻聚剂与所述有机相分别地或一起进料到第二酯化反应器中；在醇的转化率达到一定值后，使反应中止，并使反应物料冷却至室温，然后进入脱水装置以进行

水相和有机相的分离，任选地，使剩余有机相、补加的(烷基)丙烯酸和任选的阻聚剂进入第 N 酯化反应器以进行第 N 段酯化反应(也称为“N 级酯化反应”)，其中补加的(烷基)丙烯酸和任选的阻聚剂与所述有机相分别地或一起进料到第 N 酯化反应器中；在二级酯化反应后或 N 级酯化反应后，通过脱水装置去除水相后获得的有机相产物进行后处理，包括去除阻聚剂，脱水等，以获得纯化的(烷基)丙烯酸酯产物。其中，所述用于处理在不同段酯化反应中获得的产物的脱水装置可以是同一个脱水装置，也可以分别是不同的脱水装置，例如选自精馏塔或离心分离器。

10 根据本发明的方法，将各段酯化反应的转化率控制在合适的范围内能够更有效地减少(烷基)丙烯酸的使用量，促进醇的反应并降低反应物料和产物的自聚风险。优选地，以醇羟基计，第一段酯化反应的转化率为 40-96%，更优选为 70-94%，例如 75%、80%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、92%和 93%或上述数值之间的任意值或范围。本发明中，某一段酯化反应的转化率，仅指该阶段按醇羟基计算的转化率。

15 发明人发现，对于本发明的用于制备(烷基)丙烯酸酯的方法而言，分多段进行酯化反应，并且将每段酯化反应的转化率控制在一定范围内，并按一定比例添加新的(烷基)丙烯酸酯反而能以更短的酯化反应时间达到希望的高转化率，并能显著地降低(烷基)丙烯酸的使用量，降低不饱和和酸和酯的自聚反应。

20 优选地，以醇羟基计，第二段酯化反应的转化率为 40-100%，更优选为 70-99.5%。

优选地，以醇羟基计，第 N 段酯化反应的转化率为 40-100%，更优选为 70-99.5%。

25 优选地，各段酯化反应的总转化率 $\geq 99\%$ ，更优选为 $\geq 99.5\%$ 。

按照如上所述的转化率控制第一段酯化反应、第二段酯化反应和第 N 段酯化反应的转化率允许进一步加快酯化反应的进行(缩短反应周期)、显著降低(烷基)丙烯酸的使用量并降低自聚风险。

根据上述第一方面的一种实施方式，步骤(3)为任选地进行的步骤，即可以进行，也可以不进行。按照本发明的方法，不进行步骤(3)也能较好地实现本发明的目的且使得设备要求更简单，能耗更低。在生产条件允许的情况下，可以根据实际情况进行步骤(3)并选择酯化反

30

应进行的总段数（或 N 的值），从而有利于设备的充分利用，进一步提高生产效率。优选地，N 为大于或等于 2 且小于或等于 5 的整数。

根据上述第一方面的一种实施方式，可以采用本领域常用的方法分离在反应物料中的水相，但优选地，在步骤（2）和任选的步骤（3）中，
5 用于分离在酯化反应产物中的水相的方式为蒸馏和/或液液相分离，例如选自蒸馏、闪蒸、汽提、沉降、倾析、聚结和离心分离中的至少一种，更优选地为离心分离。在步骤（2）和任选的步骤（3）中，分离酯化反应的产物中的水相可以在同一个分离装置或脱水装置，例如精馏塔，离心分离器中进行，也可以在不同的分离装置或脱水装置例如精馏塔，离
10 心分离器中进行。

根据上述第一方面的一种优选实施方式，为了进一步提高生产效率、降低自聚风险，各段酯化反应在非活性气体伴流的条件下进行。更具体地，如果在固定床反应器进行该酯化反应时，则非活性气体与液体反应原料一起引入反应器中并一起通过固定床以同时与催化剂接触。在每
15 段酯化反应期间，非活性气体的体积空速与液体原料的液时空速之比独立地为：0-1000：1，更优选为 10-250：1。更优选地，在每段酯化反应期间，所述非活性气体的体积空速为 3-500 h⁻¹，优选为 4-200 h⁻¹，进一步优选为 8-80 h⁻¹，还优选为 9-15 h⁻¹。所述非活性气体可以为本领域常见的不与本发明方法中的任意原料反应且在酯化反应条件下呈气态
20 的气体，例如，可以为氮气和/或稀有气体。其中各段酯化反应在非活性气体伴流下进行的优选实施方式尤其适合于酯化反应压力为正压的工艺。发明人根据研究令人惊奇地发现，对于本发明的酯化反应，在酯化反应过程中使液体反应原料在气体伴流下与催化剂接触可以显著提高反应速率，在实现相同转化率的条件下能显著减少反应时间。不束缚
25 于某种理论，发明人认为，这种由非活性气体伴流产生的优点可能与催化剂尤其固体催化剂与液体反应物料的接触状态和接触时间有关，这是因为，非活性气体在与液体物料一起与催化剂接触时，非活性气体能扰动并加速液体反应物料在催化剂表面上的流动，由此改善液体反应物料在催化剂表面的传质，并且能加快带走由反应产生的热量和由酯
30 化反应产生的水，从而增强了酯化反应动力学，降低反应温度从而有效防止反应物料和产物的自聚反应。

根据上述第一方面的一种优选实施方式，为了进一步提高醇的转化

率，所述方法还包括：在步骤（2）和/或步骤（3）中，补加(烷基)丙烯酸，以使以羧基计的每次补加的(烷基)丙烯酸与在剩余有机相中以羟基计的醇的摩尔比为 0.1-2，更优选为 0.1-1.5，更优选 0.2-1.0，例如 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8。为了更有效地降低反应物料和产物的自聚风险，所述方法还可以包括：在步骤（2）和/或步骤（3）中，补加阻聚剂，每次补加的阻聚剂为(烷基)丙烯酸和醇的总重量的 0.01-3 重量%，更优选为 0.01-1 重量%，进一步优选在 0.08 重量%以下，特别优选在 0.07 重量%以下。在步骤（2）和/或步骤（3）中，还可以根据情况补加醇。

10 根据上述第一方面的一种实施方式，步骤（1）中以羧基计的(烷基)丙烯酸和以羟基计的醇的摩尔比可以为 0.1-2，优选 0.5-1.5，更优选为 0.8-1.1，例如 0.9 或 1.0。

根据上述第一方面的一种实施方式，在整个制备方法期间以羧基计的(烷基)丙烯酸和以羟基计的醇的总摩尔比可以为 1-4，优选 2-3，更优选为 1.05-1.5，例如 1.1、1.2、1.3 或 1.4。

根据上述第一方面的一种实施方式，所述(烷基)丙烯酸可以为本领域常见的可以用于制备(烷基)丙烯酸酯的各种(烷基)丙烯酸，在优选的情况下，所述(烷基)丙烯酸中的烷基的碳原子数小于或等于 8，优选小于或等于 4，更优选地，(烷基)丙烯酸中的烷基为甲基、乙基或丙基，
20 进一步优选地，所述(烷基)丙烯酸为(甲基)丙烯酸。

根据上述第一方面的一种实施方式，所述醇可以为本领域常见的各种可以用于制备(烷基)丙烯酸酯的醇，优选情况下，所述醇为其常压沸点高于 100℃且与水不溶或微溶的脂肪醇，“与水不溶或微溶的醇”是指 20℃下在 100g 水中的溶解度小于或等于 1g 的醇。更优选地，所述醇
25 为碳原子数为 9-22 的一元醇中的至少一种，进一步优选为正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇和正十八醇中的至少一种。

根据上述第一方面的一种优选实施方式，所述阻聚剂的总用量为(烷基)丙烯酸和醇的总重量的 0.03-5 重量%，更优选在 0.2 重量%以下，特别优选在 0.15 重量%以下。本发明在阻聚剂用量较低的情况下也能够防止(烷基)丙烯酸酯的自聚，因此允许获得较高的(烷基)丙烯酸酯的生产效率。
30

根据上述第一方面的一种实施方式，所述阻聚剂可以选自在本领域

中常用的阻聚剂，但优选地，所述阻聚剂为酚类阻聚剂、醌类阻聚剂、芳胺类阻聚剂和无机盐阻聚剂中的至少一种。所述酚类阻聚剂可以选自对苯二酚、邻苯三酚和对叔丁基邻苯二酚等中的至少一种。所述醌类阻聚剂可以选自四氯苯醌、1,4-萘醌等中的至少一种。所述芳胺类阻聚剂可以选自对苯二胺、联苯胺、二苯胺和对(甲基)苯胺等中的至少一种。
5 所述无机盐阻聚剂可以选自氯化铁、氧化亚铜等中的至少一种。

根据上述第一方面的一种实施方式，各段酯化反应的条件可以各自独立地包括：温度为 80-140°C，优选地温度为 90-130°C。优选地，前一段酯化反应的温度比后一段酯化反应的温度低 1-10°C，特别优选低
10 1-5°C。

根据上述第一方面的一种实施方式，各段酯化反应的条件还可以各自独立地包括：压力为 0-10MPaG，优选为 0.002-2MPaG，更优选 0.01-1.5MPaG。更优选地，前一段酯化反应的压力比后一段酯化反应的压力小 0.2-1 MPaG，特别优选小 0.35-0.85 MPaG。

根据上述第一方面的一种优选实施方式，步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)分别在单独的反应器和/或分离器中进行，从而使得制备过程可以连续进行。所述反应器中可以装填有呈固定床形式的固体酸催化剂（如酸性树脂），其中使得(烷基)丙烯酸、醇和任选的阻聚剂总液时空速（体积）可以为 0.1-3 h⁻¹，优选为 0.18-1 h⁻¹。更优选地，后一段酯化反应的液时空速（包括补加的反应原料，如补加的(烷基)丙烯酸和任选的阻聚剂的液时空速）比前一段酯化反应的液时空速大 0-0.2 h⁻¹，进一步优选 0-0.11 h⁻¹。
20

根据上述第一方面的一种实施方式，各段酯化反应的条件可以是相同或不同的，但按照如前所述的方式控制前一段酯化反应和后一段酯化反应的温度、压力和液时空速能够进一步促进反应的进行并降低(烷基)丙烯酸酯的自聚风险。
25

根据上述第一方面的一种实施方式，为了促进反应的进行，所述酯化反应可以在通常用于酯化反应的催化剂的存在下进行，所述催化剂可以选自硫酸、磺酸类催化剂、杂多酸催化剂和酸性树脂中的至少一种，所述催化剂的用量为(烷基)丙烯酸和醇的总重量的 0.05-10 重量%，更优选为 0.3-3 重量%。所述磺酸类催化剂可以选自对甲苯磺酸和甲磺酸中的至少一种。杂多酸催化剂是由杂原子和多配位原子通过氧原子配
30

位桥联组成的一类含氧多酸，所述杂多酸催化剂可以选自磷钨酸、磷钼钨酸和硅钨酸等中的至少一种。酸性树脂能够释放氢离子，其中所述酸性树脂可以选自大孔酸性树脂等。

由于在反应和除水步骤后获得的有机相包含阻聚剂并且是有色的，因此需要对反应产物进行后处理以获得符合要求的最终产物，反应产物的后处理包括：对反应产物依次进行脱除阻聚剂和使产物脱色。因此根据上述第一方面的一种实施方式，为了纯化酯化反应产物，本发明的方法还可以包括步骤（4）：将步骤（2）的第二段酯化反应产物或步骤（3）的第 N 段酯化反应产物在除去水相后进行后处理以得到纯化的（烷基）丙烯酸酯；优选地，步骤（4）包括脱除在前面步骤中获得的产物中包含的阻聚剂；其中脱除阻聚剂的方式可以为碱洗或萃取方式，碱洗的方式可以为：使用浓度为 1-20 重量%的碱金属氢氧化物溶液（特别是氢氧化钠溶液）进行碱洗，再用脱盐水处理至中性。优选地，脱除阻聚剂的方式为萃取。更优选地，萃取使用的萃取剂包括醇基萃取剂和/或水基萃取剂，进一步优选水基萃取剂。最优选地，水基萃取剂中水的含量为 10-100 重量%，优选为 50-95 重量%，更优选为 55-90 重量%，余量为亲水性一元醇和/或亲水性多元醇，亲水性一元醇例如 C1-C6 一元醇，优选甲醇、乙醇，最优选甲醇，所述亲水性多元醇例如乙二醇。优选地，所述萃取以连续方式或多级错流方式进行。根据上述第一方面的一种实施方式，萃取条件为：萃取温度为 25-70℃；萃取剂的质量与含对苯二酚的（烷基）丙烯酸酯溶液的质量的比率为 0.1-5 : 1，优选 0.3-1.2 : 1；和/或萃取设备为填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清槽的一种或多种组合。

根据上述第一方面的一种实施方式，为了纯化酯化反应产物，步骤（4）还可以包括对产物进行脱色的操作，所述脱色可以采用本领域常见的方式进行，例如，使用白土进行脱色，在此不再详述。

在上述段间除水过程中除去的水相由于含有大量的（烷基）丙烯酸需要进行处理以符合环境保护要求。一种优选地用于去除在水相中包含的（烷基）丙烯酸的方法为萃取。因此，根据上述第一方面的一种实施方式，所述方法还可以包括步骤（5）：从步骤（2）和/或步骤（3）得到的水相中进一步回收（烷基）丙烯酸，优选用萃取剂萃取回收水相中的（烷基）丙烯酸，以获得含（烷基）丙烯酸的萃取液。萃取回收的步骤具体

可以包括：将萃取剂和水相进行混合，进行萃取，分相后得到水以及含有(烷基)丙烯酸有机相，其中所述萃取剂选自疏水性高级脂肪醇中的至少一种。当采取如上所述的方法回收(烷基)丙烯酸时，操作较简单，(烷基)丙烯酸的萃取率较高，并且不需要额外补加阻聚剂，对环境友好。

- 5 优选地，所述疏水性高级脂肪醇选自碳数为 9-26 的一元脂肪醇中的至少一种，优选为碳数为 9-16 的一元脂肪醇中的至少一种。更优选地，所述疏水性高级脂肪醇为（正）癸醇、（正）十一醇、（正）十二醇、（正）十三醇和（正）十四醇中的至少一种。根据本发明一种特别优选的实施方式，所述萃取剂为十二醇，并且十二醇和水相的体积比为 2.8-
10 3.2:1。根据一种优选的实施方式，所述萃取在装填有填料的填料塔中进行连续逆流萃取，优选地，含(烷基)丙烯酸水相的质量流量与萃取剂的质量流量的比为 0.5-10:1，优选地 0.8-5:1，更优选地 1-3:1，萃取温度为 0-90℃，优选为大于室温（25℃）至低于 60℃，更优选地高于 35℃并低于 50℃。根据一种优选实施方式，所述萃取剂为参与酯化反
15 应的疏水性醇和疏水性(烷基)丙烯酸酯中至少一种或多种；萃取条件：萃取温度为 0-90℃，优选 30-60℃；萃取剂的质量与水相的质量的比率为 0.1-5:1，优选 0.3-1.0:1；萃取设备为填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清槽的一种或多种，优选填料萃取塔，优选地填料为表面亲水性填料。根据一种优选的实施方式，使在步骤（5）
20 中回收的含(烷基)丙烯酸的萃取液作为反应原料返回至步骤（1）至（3）中的任一步骤中。

根据本发明的第二方面，本发明提供一种用于实施根据上述第一方面所述的方法的反应系统，其包括：多个串联的酯化反应器，一个或多个分别与每个反应器相连的用于分离有机相和水相的相分离器或蒸馏
25 器；其中每个酯化反应器包括单独用于进料新鲜反应原料的入口或者在酯化反应器与相分离器或蒸馏器之间有用将新鲜反应原料引入到来自前一段反应且已分离水相的剩余有机相的入口。

根据上述第二方面的一种实施方式，所述相分离器或蒸馏器选自离心相分离器或蒸馏塔。

- 30 根据上述第二方面的一种实施方式，所述反应系统还包括：与最后一个相分离器连接的用于分离阻聚剂的萃取设备。优选地，所述萃取设备选自填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清

槽的一种或多种。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。在以下实施例中，大孔酸性树脂为商业市售大孔磺酸型酸性树脂；“室温”指 25℃；混合原料在预热后的温度为 100℃左右；

- 5 醇的转化率的计算方法为：根据气相色谱检测得到反应液中残余的醇含量，进而获得转化的醇的量，与初始投入的醇的量的比值即为转化率。

在下面实施例和对比例中，甲基丙烯酸十二酯的收率=甲基丙烯酸十二酯的摩尔产量/初始投入的醇的摩尔量×100%。

- 10 在下面实施例和对比例中，所有原料来自商购。所涉及参数的测量方法均为本领域常规测量方法，除非有明确说明。

实施例 1

- 使 571.98 g 甲基丙烯酸、1179.03 g 1-十二醇和 1.22 g 对苯二酚充
15 分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.1936 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 1.6 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 9.61 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二
20 醇的转化率达到 93.18%时使反应中止，然后使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心（转速为 2000 rpm，时间 20min，下同）得到有机相和水相，并除去水相，其中水相进行后处理以回收其中包含的甲基丙烯酸（详情请见后面实施例 14）；向有机相中补充 151.19 g 甲基丙烯酸和 1.22g 对苯二酚，在充分混合后以液时空速 0.2581 h⁻¹ 通入被填充
25 有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 113℃，反应压力为 1.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 11.24 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.69%时使反应终止，使反应液在被排出反应器后被降温至室
30 温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂（详情请见后面实施例 10）和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色谱检测分析，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.70%。反

应液在两段固定床反应器中总停留时间为 9.04 h。

实施例 2

将 628.34 g 甲基丙烯酸、1301.78 g 1-十二醇和 1.3 g 对苯二酚充分
5 混合。所述在所述混合原料预热至约 100°C 后，以液时空速 0.2582 h^{-1}
通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反
应器的中心温度为 111 °C，反应压力为 0.68 MPa，在反应过程中液体
反应物料用氮气伴流，氮气空速为 14.98 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取
10 样和气相色谱检测来监测第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十
二醇的转化率达到 87.61% 时使反应中止，使反应液从反应器排出后被
降温至室温，离心得到有机相和水相，并除去水相；向有机相中补充
30.57 g 甲基丙烯酸和 1.3g 对苯二酚，在充分混合后以液时空速 0.2582 h^{-1}
通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反
应器的中心温度为 113°C，反应压力为 1.04 MPa，在反应过程中液体反
15 应物料用氮气伴流，氮气空速为 12.18 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取样
和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十
二醇的转化率达到 98.54% 时使反应终止，使反应液在被排出反应器后
被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻
聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色
20 谱检测分析，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.67%。反应液在两段固定
床反应器中总停留时间为 8.15 h。

实施例 3

将 628.34 g 甲基丙烯酸、1301.78 g 1-十二醇和 1.3 g 对苯二酚充分
25 混合。混合原料经过预热至约 100°C 后，以液时空速 0.2582 h^{-1} 通入填
充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的
中心温度为 111°C，反应压力为 0.68 MPa，在反应过程中液体反应物料
用氮气伴流，氮气空速为 14.98 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取样和气相
色谱检测来监测第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转
30 化率达到 87.61% 时使反应中止，使反应液从反应器排出后被降温至室
温，离心得到有机相和水相，向有机相中补充 80.36 g 甲基丙烯酸和 1.3g
对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.2582 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂

的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 113℃，反应压力为 1.2 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 10.75 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.04%时使
5 反应终止，使反应液在被排出反应器后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色谱检测分析，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.85%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 7.55 h。

10 实施例 4

将 633.34 g 甲基丙烯酸、1301.78 g 1-十二醇和 1.3 g 对苯二酚充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.2151 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.68 MPa，在反应过程中液体反应物
15 料用氮气伴流，氮气空速为 14.61 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 89.77%时使反应中止，使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心得到有机相和水相，并除去水相；向有机相中补充 95.49 g 甲基丙烯酸和 1.3g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.2797 h⁻¹ 通入
20 填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 113℃，反应压力为 1.49 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 10.47 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.33%时使反应终止，使反应液在被排出反应器后被降
25 温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色谱检测分析，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.92%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 8.22 h。

30 实施例 5

将 633.34 g 甲基丙烯酸、1301.78 g 1-十二醇和 1.3 g 对苯二酚充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.2151 h⁻¹ 通入

填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.68 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 14.61 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 89.76% 时使反应中止，使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心得到有机相和水相，并除去水相；向有机相中补充 95.49 g 甲基丙烯酸和 1.3 g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.3227 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 113℃，反应压力为 1.2 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 10.4 h⁻¹；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.25% 时使反应终止，使反应液在被排出反应器后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色谱检测分析，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.8%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 7.75 h。

实施例 6

将 485.065 g 甲基丙烯酸、1000 g 1-十二醇和 1.0 g 对苯二酚充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃ 后，以液时空速 0.3240 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.10 MPa，在反应过程中液体反应物料没有氮气伴流；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在反应 3.09h 后，测定在十二醇的转化率达到 47.83%。

实施例 7

将 607.08 g 甲基丙烯酸、976.56 g 1-十二醇、312.39g 1-十四醇和 1.3 g 对苯二酚充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃ 后，以液时空速 0.323 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 70.41 h⁻¹；在反应过程中

通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 92.55% 时使反应中止，使反应液从反应器排出后，将有机相减压蒸馏使有机相中水含量降低至 870 ppm，这时十四醇的转化率为 90.17%；向有机相中补充 148.54 g 甲基丙烯酸和 1.3g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.387 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 111°C ，反应压力为 0.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 8.4 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.45% 时使反应终止，使反应液排出反应器后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸十四酯的混合物。最终产物经气相色谱检测分析，十四醇的转化率为 99.5%，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.75%，甲基丙烯酸十四酯收率为 98.25%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 5.68 h。

实施例 8

将 607.08 g 甲基丙烯酸、976.56 g 1-十二醇、312.39g 1-十四醇和对苯二酚 1.3 g 充分混合。在所述混合原料预热至约 100°C 后，以液时空速 0.323 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111°C ，反应压力为 10 kPa，在反应过程中无氮气伴流；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 96.25% 时使反应中止，使反应液从反应器排出后，离心得到有机相和水相，此时十四醇的转化率为 93.57%；向有机相中补充 210.36 g 甲基丙烯酸和 1.3g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.43 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 112°C ，反应压力为 10 kPa，在反应过程中无氮气伴流；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.41% 时使反应终止，使反应液在被排出反应器后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸十四酯的混合物。最终产

物经气相色谱检测分析，十四醇转化为 98.78%，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.85%，甲基丙烯酸十四酯收率为 98.45%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 5.42 h。

5 实施例 9

将 607.08 g 甲基丙烯酸、976.56 g 1-十二醇、312.39g 1-十四醇和对苯二酚 1.3 g 充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.323 h^{-1} 从反应器底部通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.1 MPa，
10 在反应过程中无氮气伴流；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测十二醇的转化率，在反应 3.10h 后，测量十二醇的转化率为 58.86%，使反应中止，使反应液从反应器排出后，离心得到有机相和水相，此时十四醇的转化率为 54.38%。

15 实施例 10

将 607.08 g 甲基丙烯酸、976.56 g 1-十二醇、312.39g 1-十四醇和 1.3 g 对苯二酚充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.323 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.3 MPa，在反应
20 过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 70.41 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第一段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 92.55%时使反应中止，使反应液从反应器排出后，将有机相减压蒸馏使有机相中水含量降低至 870 ppm，这时十四醇的转化率为 90.17%；向有机相中补充 148.54 g 甲基丙烯酸和
25 1.3g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.387 h^{-1} 通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 8.4 h^{-1} ；在反应过程中通过定时取样和气相色谱检测来监测在第二段反应过程中的十二醇的转化率，在十二醇的转化率达到 99.45%
30 时使反应终止，使反应液排出反应器后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸十四酯的混合物。最终产物经气相色谱

谱检测分析，十四醇的转化率为 99.5%，甲基丙烯酸十二酯的收率为 98.75%，甲基丙烯酸十四酯收率为 98.25%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 5.68 h。

5 对比例 1

甲基丙烯酸 905.62 g、1-十二醇 1305.8 g 和对苯二酚 1.3 g 充分混合。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.172 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第一段固定床反应器中，第一段固定床反应器的中心温度为 115℃，反应压力为 0.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用
10 氮气伴流，氮气空速为 10.71 h⁻¹；使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心得到有机相和水相，此时十二醇的转化率为 94.92%；向有机相中补充 1.3 g 对苯二酚，充分混合后以液时空速 0.172 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂的第二段固定床反应器，第二段固定床反应器的中心温度为 115℃，反应压力为 0.3 MPa，在反应过程中液体反应物料用
15 氮气伴流，氮气空速为 11.13 h⁻¹；使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心得到的有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产物经气相色谱检测分析，十二醇的转化率为 97.26%，甲基丙烯酸十二酯的收率为 93.11%。反应液在两段固定床反应器中总停留时间为 11.63 h。

20

对比例 2

甲基丙烯酸、十二醇和对苯二酚以如下组成按比例充分混合：
766.55 g 甲基丙烯酸、1-十二醇 1102.05 g 和对苯二酚 2.65g。在所述混合原料预热至约 100℃后，以液时空速 0.1 h⁻¹ 通入填充有大孔酸性树脂
25 的固定床反应器中，固定床反应器的中心温度为 111℃，反应压力为 0.95 MPa，在反应过程中液体反应物料用氮气伴流，氮气空速为 33.63 h⁻¹；使反应液从反应器排出后被降温至室温，离心得到有机相和水相，其中水相中水量为所生成水量的 86%，有机相经过后处理以除去在其中包含的阻聚剂和使产物脱色，得到纯化的甲基丙烯酸十二酯。最终产
30 物经气相色谱检测分析，十二醇的转化率为 98.99%，甲基丙烯酸十二酯的收率为 94.75%。反应液在固定床反应器中的停留时间为 10 h。

对比例 3

向反应瓶中加入甲基丙烯酸 77.48 g、1-十二醇 111.81 g 和对苯二酚 0.28g 充分混合，加入 5 g 大孔酸性树脂催化剂，向反应液中通入 N₂ 并开始升温，常压蒸馏，反应液升温至 100℃对酯化反应开始计时，控制反应温度 113℃，用分水器将酯化反应中生成的水随甲基丙烯酸不断蒸馏分出。反应进行 14.0 h 后，减压将未反应的甲基丙烯酸蒸出，过滤去除催化剂，在 30℃下，用浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液进行碱洗，再用脱盐水处理至中性，在真空度 10kPa 下进行减压蒸馏，然后使用白土进行脱色，得到甲基丙烯酸十二酯。对反应液进行气相色谱检测分析，十二醇的转化率为 98.01%。

上述实施例和对比例的实施方案和获得的技术效果列于下表 1 中。

表 1.

实施例	甲基丙烯酸/总醇比 (mol/mol)	反应段数	两次氮气伴流空速(h ⁻¹)	段间除水	醇第一次转化率 (%)	补充甲基丙烯酸(g)	醇总转化率(%)	甲基丙烯酸酯收率(%)	总停留时间(h)
实施例 1	6.65/6.34	2	9.61/11.24	离心	93.18	151.19	99.69	98.70	9.04
实施例 2	7.31/7	2	14.98/12.18	离心	87.61	30.57	98.54	98.67	8.15
实施例 3	7.31/7	2	14.98/10.75	离心	87.61	80.36	99.04	98.85	7.55
实施例 4	7.36/7	2	14.61/10.47	离心	89.77	95.49	99.33	98.92	8.22
实施例 5	7.36/7	2	14.61/10.4	离心	89.76	95.49	99.25	98.80	7.75
实施例 6	7.36/7	1	无伴流	/	47.83	/	47.83	/	3.09
实施例 7	7.05/6.71	2	70.41/8.4	蒸馏	92.55/ 90.17 (十二醇/十四醇)	148.54	99.45 /99.5 (十二醇/十四醇)	98.75 /98.25 (十二酯/十四酯)	5.68
实施例 8	7.05/6.71	2	无伴流, 负压	离心	96.25/ 93.57 (十二醇/十四醇)	210.36	99.41 /98.78	98.85/ 98.45 (十二酯/十四酯)	5.42
实施例 9	7.05/6.71	1	无伴流	/	58.86/54.38 (十二	/	58.86/54.38 (十二	/	3.10

					醇 / 十 四 醇)		醇 / 十 四 醇)		
实 施 例 10	7.05/6.71	2	70.41/8.40	蒸馏	92.55/90. 17 (十二 醇 / 十 四 醇)	148.54	99.65/99. 50 (十二 醇 / 十 四 醇)	98.75/98. 25 (十二 酯 / 十 四 酯)	5.68
对比例 1	10.54/7.02	2	10.71/11.13	离心	94.92	无	97.26	93.11	11.63
对比例 2	8.9/5.9	1	33.63	不 除 水	98.99	无	98.99	94.75	10
对比例 3	9/6	1	无伴流	反 应 期 间 连 续 除 水	-	无	98.01	-	14.0

根据以上实施例和对比例可以看出，在对比例 1 中在段间分离水相后，在有机相中不补加甲基丙烯酸；相对于根据本发明的实施例 1-9，对比例 1 则需要显著更长的反应时间；对比例 2 未采用分段的反应方式，相对于根据本发明的实施例 1-9，对比例 2 则需要显著更长的反应时间，而且醇的转化率和产物收率均显著更低；对比例 3 在反应釜中而不是在固定床反应器中进行反应，其中采用分水器将酯化反应中生成的水随甲基丙烯酸不断蒸馏分出，相对于根据本发明的实施例 1-9，对比例 3 则需要显著更长的反应时间，而且转化率和收率均显著更低；在实施例 1-5 和 7 中，酯化反应在氮气伴流的条件下进行，其能够获得与实施例 8 中酯化反应在负压条件下相近的结果，而氮气伴流的方式相比于负压条件更好控制反应条件，能更减少能耗；通过比较实施例 5 和 6 和比较实施例 7 和 9 可以看出，在酯化反应过程中使氮气与反应液体伴流可以进一步提高酯化反应的动力学，提高反应速度，从而进一步降低反应时间，而且氮气与反应液体伴流还可以挟带出部分由反应产生的水分；根据上述实施例和对比例还可以看出，控制液时空速、酯化反应温差和补加(烷基)丙烯酸的量在优选范围内能够获得更优的反应效果。

以下实施例用来进一步举例说明采用根据本发明的脱除阻聚剂的

技术方案以及获得的脱除阻聚剂的效果。

实施例 10

在实施例 1 中，在反应终止后，经离心除去水相获得的含甲基丙烯酸十二酯的有机相溶液，通过分光光度计分析测量，含有 0.14 重量%对苯二酚；该有机相溶液以含水量 60 重量%的水基萃取溶剂（60 重量%水和 40 重量%甲醇的混合液）为萃取剂在 30℃在离心萃取器中进行二级错流萃取，单级萃取剂的用量为含对苯二酚和甲基丙烯酸十二酯溶液质量的 60 重量%，萃取后甲基丙烯酸十二酯溶液中对苯二酚含量为 0.0008 重量%，对苯二酚的脱除率高达 99.43 %。

实施例 11

使用与上述实施例 10 相同的来自实施例 1 的含 0.14 重量%对苯二酚的有机相溶液，但是在本实施例中，使用含水量 80 重量%的水基萃取溶剂（80 重量%水和 20 重量%甲醇的混合液）为萃取剂在 30℃在填料塔中进行连续逆流萃取，含对苯二酚和甲基丙烯酸十二酯的有机相溶液流量为 265.83 g/h，萃取剂流量为 159.50 g/h，萃取后甲基丙烯酸十二酯溶液中对苯二酚含量为 0.0010 重量%，对苯二酚的脱除率高达 99.29%。

实施例 12

使用与上述实施例 10 相同的来自实施例 1 的含 0.14 重量%对苯二酚的有机相溶液，但是在本实施例中，使用含水量 100 重量%的水基萃取溶剂为萃取剂在填料塔中进行连续逆流萃取，含对苯二酚和甲基丙烯酸十二酯的有机相溶液流量为 265.83 g/h，萃取剂流量为 159.50 g/h，萃取温度为 61.14℃，经连续逆流萃取后，甲基丙烯酸十二酯溶液中对苯二酚含量为 0.0015 重量%，对苯二酚的脱除率高达 98.93%。

实施例 13

使用与上述实施例 10 相同的来自实施例 1 的含 0.14 重量%对苯二酚的有机相溶液，但是在本实施例中，使用含水量 100 重量%的水为萃取剂在 60℃下在离心萃取器中进行二级错流萃取，单级萃取剂的用量

为含对苯二酚和甲基丙烯酸十二酯溶液质量的 100 重量%，萃取后甲基丙烯酸十二酯溶液中对苯二酚含量为 0.0019 重量%，对苯二酚的脱除率高达 98.64%。

上述实施例 10-13 的技术方案和技术效果列于下表 2 中。

5 表 2.

	萃取剂	萃取方式	相对于产物 溶液质量的 萃取剂量	萃取后的对 苯二酚含量	对苯二酚脱 除率
实施例 10	60 重量%水+40 重量%甲醇	二级错流萃取	60 重量%	0.0008 重量%	99.43%
实施例 11	80 重量%水+20 重量%甲醇	连续逆流萃取	56 重量%	0.0010 重量%	99.29%
实施例 12	100 重量%的水	连续逆流萃取	56 重量%	0.0015 重量%	98.93%
实施例 13	100 重量%的水	二级错流萃取	100 重量%	0.0019 重量%	98.64%

根据上表 2 中可以看出，使用水基溶剂萃取含对苯二酚和甲基丙烯酸十二酯的有机溶液，可以几乎完全地萃取出对苯二酚，得到高纯度的甲基丙烯酸十二酯，萃取液可以通过蒸馏回收醇，而且由于水基溶剂
10 中不含碱，使得该方法不会产生二次污染。通过比较实施例 10 和 13 或者通过比较实施例 11 和 12，可以看出，在水基萃取剂中包含少量醇可以进一步显著提高萃取效率。

以下实施例 14-15 和对比例 4 用来举例说明采用本发明的分离水相中(烷基)丙烯酸的技术方案和回收(烷基)丙烯酸的技术效果。实施例
15 14 和 15 所用填料塔仅所装填填料类型不同，装填量和装填方式均相同。

实施例 14

在实施例 1 中第一段反应结束后，通过相分离获得的水相(水溶液)，
20 经过气相色谱分析，含 18 重量%甲基丙烯酸，以十二醇为萃取剂，在装填亲水性填料的填料塔中进行连续逆流萃取，甲基丙烯酸水溶液的流量为 141.45 g/h，萃取剂流量为 132.96 g/h，萃取温度为 45.87℃，经连续逆流萃取 1 小时后，萃取后的甲基丙烯酸水溶液中的甲基丙烯酸

含量为 0.0010 重量%，其质量为 116.0g，因此甲基丙烯酸脱除率为 99.99 %。

实施例 15

5 本实施例按照实施例 14 的操作方法进行实施，但不同在于：以正十二/十四混合醇为萃取剂，在装填亲水性填料的填料塔中进行连续逆流萃取，甲基丙烯酸水溶液的流量为 141.45 g/h，萃取剂流量为 152.15 g/h，萃取温度为 47.87℃，经连续逆流萃取 1 小时后，萃取后的甲基丙烯酸水溶液中的甲基丙烯酸含量为 0.0017 重量%，其质量为 116.0g，
10 甲基丙烯酸脱除率为 99.98%。

对比例 4

 本对比例按照实施例 14 的操作方法进行实施，但不同在于：萃取在装填亲油性填料的填料塔中进行连续逆流萃取，甲基丙烯酸水溶液
15 的流量为 141.09 g/h，萃取剂流量为 141.10 g/h，萃取温度为 45.96℃，经连续逆流萃取 1 小时后，在甲基丙烯酸水溶液中的甲基丙烯酸含量为 0.45 重量%，其质量为 118.9g，甲基丙烯酸脱除率为 97.94 重量%。

对比例 5

20 本对比例使用与实施例 15 一样的含 18 重量%甲基丙烯酸的水溶液和萃取剂进行实施，但不同在于：萃取在分液漏斗中进行，其中甲基丙烯酸水溶液的加入量为 50g，萃取剂加入量为 140 g，萃取温度为 40℃，将混合溶液在分液漏斗中充分混合、静置分相，分液后得到重组分水相和轻组分有机相；其中，水相中甲基丙烯酸含量为 0.6 重量%，水
25 相质量为 32.75g，甲基丙烯酸脱除率为 97.82%。

 上述实施例 14-15 和对比例 4 的萃取方案和萃取效果列于下表 3 中。

表 3.

	萃取剂	萃取方式	填料类型	萃取后的甲基丙烯酸残留含量	甲基丙烯酸脱除率
实施例 14	十二醇	连续逆流萃取	亲水性填料	0.0010 重量%	99.99 重量%
实施例 15	十二/十四	连续逆流萃取	亲水性填料	0.0017 重量%	99.98 重量%

	混合醇				
对比例 4	十二醇	连续逆流萃取	亲油性填料	0.45 重量%	97.94 重量%
对比例 5	十二醇	分液漏斗	无填料	0.6 重量%	97.82 重量%

根据上述表 3 的数据可以看出，使用亲水性填料的实施例 14-15 的甲基丙烯酸萃取效果显著好于使用亲油性填料的对比例 4 的甲基丙烯酸萃取效果。同时使用填料塔进行连续逆流萃取获得的甲基丙烯酸萃取效果显著好于使用分液漏斗的对比例 5 的甲基丙烯酸萃取效果，根据实施例 14-15 处理后的水相符合环保要求。上述实施例获得的萃取相可以作为原料返回至酯化反应中。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种制备(烷基)丙烯酸酯的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

5 (1)将(烷基)丙烯酸、醇和任选的阻聚剂混合以进行第一段酯化反应;

(2)分离在第一段酯化反应的产物中的水相,并在剩余有机相中加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂,使有机相进行第二段酯化反应;和任选地

10 (3)分离去除在前一段酯化反应的产物中的水相,获得并排出包含酯化产物的剩余有机相,或者在剩余有机相中加入(烷基)丙烯酸、任选的醇和/或阻聚剂,使该有机相进行第 N 段酯化反应, $N \geq 3$, 如此循环多次,获得并排出包含酯化产物的剩余有机相。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该方法还包括以下
15 步骤:

(4)将步骤(3)获得的包含酯化产物的剩余有机相进行后处理以得到纯化的(烷基)丙烯酸酯,优选地所述后处理包括:脱除阻聚剂和/或使产物脱色。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述酯化反应
20 在固体酸催化剂的存在下进行,优选地所述酯化反应在固定床反应器中进行。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其特征在于,以醇羟基计,第一段酯化反应的转化率为 40-95%,优选为 70-94%;

和/或,以醇羟基计,第二段酯化反应的转化率为 40-100%,优选为
25 70-99.5%;

和/或,以醇羟基计,第 N 段酯化反应的转化率为 40-100%,优选为 70-99.5%;

和/或,以醇羟基计,各段酯化反应的总转化率 $\geq 99\%$,优选 $\geq 99.5\%$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤
30 (2)和/或步骤(3)中,使在酯化反应的产物中的水相分离的方式为蒸馏和/或液液相分离,优选为蒸馏、闪蒸、汽提、沉降、倾析、聚结和离心中的至少一种。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其特征在于, 各段酯化反应在非活性气体流动的气氛下进行, 优选地, 非活性气体的体积空速与液体原料的液时空速之比为: 0-1000:1, 优选为 10-250:1; 和/或, 所述非活性气体的体积空速为 3-500 h⁻¹, 优选为 8-80 h⁻¹, 更优选为 8-40 h⁻¹。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括: 在步骤 (2) 和/或步骤 (3) 中, 补加的(烷基)丙烯酸的量使得以羧基计的每次补加的(烷基)丙烯酸与以羟基计的所有醇的摩尔比为 0.05-2:1, 优选为 0.05-0.5:1, 并且每次补加的阻聚剂的量为(烷基)丙烯酸和醇的总重量的 0.01-3 重量%, 优选为 0.01-1 重量%。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中以羧基计的(烷基)丙烯酸和以羟基计的醇的摩尔比为 0.1-2:1, 优选为 0.8-1.1:1;

和/或, 整个制备过程中以羧基计的(烷基)丙烯酸和以羟基计的醇的摩尔比为 1-4:1, 优选为 1.05-1.5:1。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 其特征在于, (烷基)丙烯酸中的烷基的碳原子数小于或等于 8, 优选地小于或等于 4, 更优选地, (烷基)丙烯酸中的烷基为甲基、乙基或丙基;

和/或, 所述醇为其常压沸点高于 100°C 且与水不溶或微溶的脂肪醇, 优选为碳原子数为 9-22 的一元醇中的至少一种, 更优选为正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇和正十八醇中的至少一种。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述阻聚剂的总用量为(烷基)丙烯酸和醇的总重量的 0.03-5 重量%;

和/或, 所述阻聚剂为酚类阻聚剂、醌类阻聚剂、芳胺类阻聚剂和无机盐阻聚剂中的至少一种。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其特征在于, 各段酯化反应的条件各自独立地包括: 温度为 80-140°C, 优选 90-130°C, 压力为 0-10MPaA, 优选 0.002-2MPaA, 反应原料的液时空速为 0.1-3h⁻¹, 优选为 0.18-1 h⁻¹; 和/或, 前一段酯化反应的温度比后一段酯化反应的温度低 1-10°C, 优选低 1-5°C。

12. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 (4) 中, 脱除阻聚剂的方式为碱洗或萃取, 优选为萃取, 其中萃取条件为: 萃取温

度为 0~90℃, 优选 25-70℃; 萃取剂的质量与含阻聚剂的(烷基)丙烯酸酯溶液的质量的比率为 0.1-5 : 1, 优选 0.3-1.2 : 1; 和/或萃取设备为填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清槽的一种或多种组合; 和/或萃取剂包括醇基萃取剂和/或水基萃取剂, 优选水基
5 萃取剂; 更优选地, 所述水和醇的混合物中水的含量为 10-100 重量%, 优选为 60-90 重量%。

13. 根据权利要求 1-12 所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括步骤 (5): 从步骤 (2) 和/或步骤 (3) 得到的水相中进一步用萃取剂萃取以回收(烷基)丙烯酸, 获得含(烷基)丙烯酸的萃取液; 优选地, 所
10 述萃取剂为参与酯化反应的疏水性醇和疏水性(烷基)丙烯酸酯中至少一种或多种; 萃取条件: 萃取温度为 0-90℃, 优选 25-60℃; 萃取剂的质量与水相的质量的比率为 0.1-5:1, 优选 0.3-1.0:1; 萃取设备选自填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清槽的一种或多种, 优选填料萃取塔, 优选地填料为表面亲水性填料。

15 14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 使在步骤 (5) 中回收的含(烷基)丙烯酸的萃取液作为反应原料返回至步骤 (1) 至 (3) 中的任一步骤中。

15 15. 用于实施根据权利要求 1-14 中任一项所述的方法的反应系统, 其包括: 多个串联的酯化反应器, 一个或多个分别与每个反应器相连的用于分离有机相和水相的相分离器或蒸馏器; 其中每个酯化反应器包
20 括单独用于进料新鲜反应原料的入口或者在酯化反应器与相分离器或蒸馏器之间有用将新鲜反应原料引入到来自前一段反应的剩余有机相的入口。

25 16. 根据权利要求 15 的反应系统, 其特征在于, 所述相分离器或蒸馏器选自离心相分离器或蒸馏塔。

17. 根据权利要求 16 的反应系统, 其特征在于, 其还包括: 与最后一个相分离器或蒸馏塔连接的用于分离阻聚剂的萃取设备, 优选地, 所述萃取设备选自填料塔、板式塔、转盘塔、离心萃取器、螺旋萃取器和混合澄清槽的一种或多种。