



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107531609 B

(45) 授权公告日 2021.03.05

(21) 申请号 201680019202.8

(22) 申请日 2016.03.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107531609 A

(43) 申请公布日 2018.01.02

(30) 优先权数据
102015205752.6 2015.03.31 DE
62/140,473 2015.03.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/056936 2016.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/156410 DE 2016.10.06

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·霍斯特曼 C·黑希勒
G·格莱基维茨 B·沙尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int.Cl.
C07C 67/04 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1295058 A, 2001.05.16
CN 1642896 A, 2005.07.20
EP 2017255 A1, 2009.01.21
US 2003127315 A1, 2003.07.10
审查员 吴燕

权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称
制备脂族羧酸的叔丁基酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及连续制备脂族C₁-C₄羧酸的叔丁基酯的方法,包括:a)脂族C₁-C₄羧酸与异丁烯在酸性催化剂的存在下反应得到酯化混合物(G1); b)酯化混合物(G1)被部分蒸发,得到含有酸性催化剂的第一高沸点物液相(SPh1),和含有叔丁基酯的第一蒸气(B1); c)第一蒸气(B1)进行分级冷凝,其中第一蒸气(B1)在第一压力和第一温度下部分冷凝并得到第一冷凝物(K1),未冷凝的第二蒸气(B2)在第二压力和第二温度下部分冷凝并得到第二冷凝物(K2),其中第一温度比叔丁基酯在第一压力下的冷凝温度低0-45℃,并且第二温度比叔丁基酯在第二压力下的冷凝温度低45-80℃,前提是第二温度比第一温度低至少5℃;和d)将第一冷凝物(K1)和第二冷凝物(K2)合并,并加入合并的后处理操作,并将在第二温度下未冷凝的第三蒸气(B3)循环到步骤a)中。此方法允许通过羧酸与异丁烯反应制备脂族C₁-C₄羧酸的叔丁

基酯,并且以能量有利的方式和以改进的分离程度从酯化混合物分离未转化的异丁烯。

CN 107531609 B

1. 一种连续制备脂族C₁-C₄羧酸的叔丁基酯的方法,其中:

a) 脂族C₁-C₄羧酸与异丁烯在酸性催化剂的存在下反应得到酯化混合物(G1);

b) 酯化混合物(G1)被部分蒸发,得到含有酸性催化剂的第一高沸点物液相(SPh1),以及含有叔丁基酯和未反应的异丁烯的第一蒸气(B1);

c) 第一蒸气(B1)进行分级冷凝,其中第一蒸气(B1)在第一压力和第一温度下部分地冷凝并得到第一冷凝物(K1),未冷凝的第二蒸气(B2)在第二压力和第二温度下部分地冷凝并得到第二冷凝物(K2)和含有异丁烯的未冷凝的第三蒸气(B3),其中第一温度比叔丁基酯在第一压力下的冷凝温度低0-45℃,并且第二温度比叔丁基酯在第二压力下的冷凝温度低45-80℃,前提是第二温度比第一温度低至少5℃;和

d) 将第一冷凝物(K1)和第二冷凝物(K2)合并,并加入合并的后处理操作,并且将所述含有异丁烯的第三蒸气(B3)循环到步骤a)中。

2. 根据权利要求1的方法,其中将合并的冷凝物加入第一蒸馏塔(D1),在这里得到第一液体底部产物(S1)和第四蒸气(B4);将第一液体底部产物(S1)加入进一步后处理操作;第四蒸气(B4)进行分级冷凝,其中第四蒸气(B4)在第三压力和第三温度下部分地冷凝并得到第一低沸点物冷凝物(K3),未冷凝的第五蒸气(B5)在第四压力和第四温度下部分地冷凝并得到第二低沸点物冷凝物(K4),第四温度低于第三温度;在第四温度下未冷凝的第六蒸气(B6)被循环到步骤a);并且第一和/或第二低沸点物冷凝物(K3)和(K4)作为回流被部分地循环到第一蒸馏塔(D1)的顶部。

3. 根据权利要求2的方法,其中第三温度比二异丁烯在第三压力下的冷凝温度低5-40℃,并且第四温度比二异丁烯在第四压力下的冷凝温度低30-55℃,前提是第四温度比第三温度低至少5℃。

4. 根据权利要求2或3的方法,其中将第一液体底部产物(S1)加入第二蒸馏塔(D2)以得到第二液体底部产物(S2)和第七蒸气(B7);将第二液体底部产物(S2)至少部分地循环到步骤a)中;第七蒸气(B7)进行分级冷凝,其中第七蒸气(B7)在第五压力和第五温度下部分地冷凝并得到第一产物冷凝物(P1),未冷凝的第八蒸气(B8)在第六压力和第六温度下部分地冷凝并得到第二产物冷凝物(P2),其中第六温度低于第五温度;并且第一和/或第二产物冷凝物(P1)和(P2)作为回流被部分地循环到第二蒸馏塔(D2)中。

5. 根据权利要求4的方法,其中第五温度比叔丁基酯在第五压力下的冷凝温度低0-45℃,并且第六温度比叔丁基酯在第六压力下的冷凝温度低45-80℃,前提是第六温度比第五温度低至少5℃。

6. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中第一压力是在10-200毫巴绝对的范围内。

7. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中第二压力是在10-200毫巴绝对的范围内。

8. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中脂族C₁-C₄羧酸选自丙烯酸和甲基丙烯酸。

9. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中酯化混合物(G1)含有0.5-5.0重量%的酸性催化剂。

10. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中酸性催化剂是无机酸。

11. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中酸性催化剂是有机酸。

12. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中步骤a)中的反应是在选自吩噻嗪的稳定剂的存在下进行。

13. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中分级冷凝c)是在选自N-氧基化合物的稳定剂的存在下进行。

14. 根据权利要求2或3的方法,其中第四蒸气(B4)的分级冷凝操作是在选自N-氧基化合物的稳定剂的存在下进行。

15. 根据权利要求2或3的方法,其中将选自N-氧基化合物的稳定剂加入第一液体底部产物(S1)。

16. 根据权利要求4的方法,其中将选自酚化合物的稳定剂计量加入第二蒸馏塔(D2)的精馏段。

制备脂族羧酸的叔丁基酯的方法

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及通过羧酸与异丁烯反应制备脂族 C_1-C_4 羧酸的叔丁基酯的连续方法。

[0003] 脂族 C_1-C_4 羧酸的叔丁基酯具有各种用途。饱和脂族羧酸叔丁基酯,例如乙酸叔丁基酯,是所寻求的溶剂。(甲基)丙烯酸叔丁基酯是用于制备聚合物的重要原料,这些聚合物尤其用作油漆、粘合剂或涂料树脂的组分。叔丁基酯通常通过羧酸在异丁烯上的酸催化加成反应制备(Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie[有机化学方法],第8卷,1952,第534页;US 3,031,495和US 3,082,246)。所用的催化剂是能溶于反应混合物中的酸,例如无机酸或烷基磺酸或芳基磺酸(DE-A-12 49 857,US 3,087,962,US 3,088,969);或者不溶性催化剂,例如酸性交换树脂(US3,037,052,US 3,031,495,DE-A-31 05 399,EP-A-268 999)。

[0004] WO 02/10109描述了一种连续制备脂族 C_1-C_4 羧酸叔丁基酯的方法,其中羧酸与异丁烯在液相中在酸性催化剂的存在下反应,其中此反应在被分成多个区段的反应器中进行,将羧酸、异烯烃和催化剂加入反应器的第一区段,从反应器的最后一个区段取出所得反应混合物,并由此得到酯,其中控制在反应器中的反应温度以使其在 $10-40^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并且在反应器的第一区段中的反应温度最高。

[0005] WO 02/10110描述了一种制备(甲基)丙烯酸酯叔烷基酯的方法,其中(甲基)丙烯酸与烯烃在均相中在酸性催化剂的存在下反应,并从反应混合物得到(甲基)丙烯酸酯叔烷基酯,同时通过反应混合物的两阶段蒸馏除去作为残余物的催化剂,并从馏出物回收(甲基)丙烯酸酯叔烷基酯。WO 02/10110描述了蒸气在两个串联连接的冷凝器中冷凝,其中第二冷凝器在较低的冷却温度下操作。

[0006] 羧酸与异丁烯的反应通常不能定量进行。所以希望从酯化混合物分离出基本上大部分的未转化的异丁烯并将其循环。已知方法的缺点是以下事实:由于异丁烯在叔丁基酯中的溶解性,通过将在催化剂去除操作中得到的蒸气部分冷凝来分离未转化的异丁烯的操作是在不足的分选敏锐度的情况下进行的。结果,叔丁基酯也与异丁烯循环气体一起被循环返回到合成反应器中,和/或显著量的异丁烯仅仅在叔丁基酯的提纯蒸馏中在进一步后处理过程中被除去。

[0007] 所以,本发明的目的是提供一种通过羧酸与异丁烯反应制备脂族 C_1-C_4 羧酸的叔丁基酯的方法,其中按照能量有利的方式和以改进的去除程度从酯化混合物分离出未转化的异丁烯。

[0008] 此目的是通过一种连续制备脂族 C_1-C_4 羧酸的叔丁基酯的方法实现,其中:

[0009] a) 脂族 C_1-C_4 羧酸与异丁烯在酸性催化剂的存在下反应得到酯化混合物(G1);

[0010] b) 酯化混合物(G1)被部分蒸发,得到含有酸性催化剂的第一高沸点物液相(SPh1),和含有叔丁基酯的第一蒸气(B1);

[0011] c) 第一蒸气(B1)进行分级冷凝,其中第一蒸气(B1)在第一压力和第一温度下部分地冷凝并得到第一冷凝物(K1),未冷凝的第二蒸气(B2)在第二压力和第二温度下部分地冷凝并得到第二冷凝物(K2),其中第一温度比叔丁基酯在第一压力下的冷凝温度低 $0-45^{\circ}\text{C}$,

并且第二温度比叔丁基酯在第二压力下的冷凝温度低45-80℃,前提是第二温度比第一温度低至少5℃;和

[0012] d) 将第一冷凝物(K1)和第二冷凝物(K2)合并,并加入合并的后处理操作,并且将在第二温度下未冷凝的第三蒸气(B3)循环到步骤a)中。

[0013] 化合物的冷凝温度表示化合物在给定压力下冷凝的温度,即物质从气态被转化成液态。部分冷凝理解为表示不完全的冷凝,尤其是这样的冷凝:其中与永久气体一起,一部分有机化合物也保留在气相中。这里对于部分冷凝而言的温度表示当冷凝物从特定冷凝器取出时的温度。

[0014] 在叔丁基酯的冷凝温度下或刚好比之更低的温度下进行的第一冷凝中,大部分的叔丁基酯被冷凝出来,同时较小量的异丁烯共同冷凝。未冷凝的蒸气在更低的第二温度下部分冷凝。在第二部分冷凝中,在比例上较大量的异丁烯被共同冷凝,但是体积流速通常是较低的。在第一温度和第二较低温度下的两阶段部分冷凝实现了比单阶段部分冷凝在总体上更高的分离敏锐度。此外,在两阶段部分冷凝中所需的冷却功率通常低于在单阶段部分冷凝中的冷却功率。

[0015] 未冷凝的蒸气含有具有高纯度水平的异丁烯,其可以循环到酯化a)中,同时合并级冷凝操作的合并冷凝物包含仅仅少量的异丁烯,其在下游后处理步骤中被去除。

[0016] 酯化:

[0017] 在酯化a)中,脂族C₁-C₄羧酸与异丁烯在酸性催化剂的存在下反应得到酯化混合物。脂族C₁-C₄羧酸尤其是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和异丁酸。在一个优选实施方案中,羧酸是丙烯酸或甲基丙烯酸,特别优选丙烯酸。

[0018] 此方法通常在不存在溶剂的情况下和在液相中进行。所以,所用的催化剂是能至少部分地溶于反应混合物中的那些催化剂。合适的催化剂是强的无机酸或有机酸。强的无机酸例如是无机酸,例如硫酸、磷酸和多磷酸,优选硫酸。强的有机酸例如是磺酸,例如对甲苯磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸和甲磺酸,优选对甲苯磺酸和甲磺酸。无机催化剂在反应开始时尤其仅仅能部分地溶于反应混合物中。在反应过程中,催化剂的溶解度提高(主要是因为形成催化剂的偏酯,例如硫酸单酯)。所以,至少在最后的区段中,催化剂通常溶于反应混合物中。

[0019] 催化剂在酯化混合物中的浓度通常是约0.1-10重量%,优选0.5-5重量%,基于酯化混合物的总量计。

[0020] 脂族C₁-C₄羧酸与异丁烯在酸性催化剂存在下的反应是在常规反应容器中或在塔中进行(DE-A-11 28 428)。合适的反应器例如可以参见WO 02/10109A1。

[0021] 优选,此反应在反应器中进行,此反应器尤其是圆筒形反应器。反应器被分成多个单独的区段,优选3、4或5个区段。这些区段被分隔壁彼此分开,这些分隔壁沿着与反应器纵轴成直角的方向运行。每个区段具有至少一个开孔以使反应混合物从一个反应器区段通到下一个区段。按每个分隔壁计的开孔的数目是根据反应器尺寸确定的。优选,分隔壁具有一个开孔,此开孔尤其存在于分隔壁的中间位置。按每个分隔壁计的开孔的总面积是反应器横截面积的约1/2000至1/500。

[0022] 这些反应器区段的体积可以是相同或不同的。优选,第一反应器区段的体积大于其余区段的体积。在反应器具有四个区段的情况下,发现优选的是在反应器总体积中的各

个区段的以下比例：

	反应器区段1	25-50%
	反应器区段2	10-25%
[0023]	反应器区段3	10-25%
	反应器区段4	25-50%

[0024] 反应器区段可以有利地配备内件以改进反应体积的混合。合适的内件例如是静态混合元件和具有相似效果的内件，例如网格、分配板或筛板。特别优选第一反应器区段配备这种内件，这些内件则尤其用于反应器区段的上半部中。

[0025] 将C₁-C₄羧酸以液体形式加入反应器的第一区段中，尤其在反应器底部的区域中。进料可以直接进行，例如经由浸入管，但是优选提供能均匀分布和混合进料的装置。这种装置是本领域技术人员公知的，例如蒸馏板、多孔板和管、喷嘴等。优选将C₁-C₄羧酸经由喷嘴加入，喷嘴使得气体和液体混合，并使反应器内容物混合。喷嘴优选位于反应器底部。合适的喷嘴是本领域技术人员公知的（喷射喷嘴、混合喷嘴、两相喷嘴等），例如可以参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第B4卷, 第5版, 1992, 第280页。尤其当使用这种喷嘴时，在第一反应器区段中的流动是湍流，但是在下游反应器区段中基本是层流。这允许具有不同特性的反应区段的级联，例如在搅拌釜类型中的具有高反混的湍流，或者在管式反应器类型中的具有低反混的层流，这允许相应反应区段的特别有利构造。

[0026] 催化剂是作为与羧酸的混合物加入的，可以使用新鲜的催化剂或者回收的催化剂或它们的混合物。

[0027] 发现有利的是将来自部分蒸发操作的至少一部分的高沸点物液相和/或来自下述提纯蒸馏操作的至少一部分底部产物加入反应器中。以此方式，大部分的酸性催化剂和未转化的羧酸被循环。

[0028] 异丁烯可以液态和/或气态形式加入。其优选经由具有多个通孔的环形管加入。

[0029] 另外，发现有利的是将在低沸点物去除操作中得到的循环异丁烯加入第一反应器区段。当使用气态异丁烯时，特别有利的是将异丁烯与羧酸一起经由所述喷嘴加入。喷嘴使得循环的气态异丁烯被自动抽吸，其中使用液体羧酸作为移动介质。

[0030] 一部分的反应混合物可以从第一和/或第二反应器区段取出，并循环返回到所述区段中。这确保了反应混合物的更好混合。支料流合适地经由上述喷嘴循环到第一反应器区段，和/或经由在分隔壁中存在的开孔区域中的其它喷嘴循环到第二反应器区段。其它喷嘴可以是对于混合喷嘴所描述的那些喷嘴类型。优选使用锥形喷嘴。后者优选布置使得其出料口是处于大约分隔壁的水平处，此分隔壁将第一区段与第二区段分开。为了控制温度（闭合回路），取出的特定支料流可以输送通过换热器。

[0031] 将所得的酯化混合物在反应器的上端取出，并送到进一步的后处理操作。未转化的气态异丁烯累积在反应器的上部区域中。优选，从反应器上端取出的含异丁烯的气体料流冷凝出可冷凝的有机化合物，例如未转化的羧酸，并由此脱除对于酯化呈惰性的气体，例如空气和丁烷。一些未转化的异丁烯溶解在已冷凝出的成分中。冷凝的有机化合物然后以液体形式被加入第一反应器区段，例如经由混合喷嘴。

[0032] 酯化温度总体在约10-40℃的范围内。优选控制酯化温度,使得在第一反应器区段中的温度是最高的。优选,在第一反应器区段中的反应温度是约30-40℃。温度在第二区段中降低,优选降低约5-15℃。在第二区段下游之后的区段中的温度可以是相同或不同的。此温度通常不高于在第二区段中的温度,优选更低,尤其低约3-10℃。在第四区段中,温度通常与在第三区段中同样高或比之低约1-5℃。在最后一个反应器区段中的温度优选是约10-25℃。

[0033] 在具有4个区段的反应器中的温度分布优选如下所示:

[0034] 第一区段:33-38℃

[0035] 第二区段:23-28℃

[0036] 第三区段:15-22℃

[0037] 第四区段:15-22℃

[0038] 在第三和第四区段中的温度可以是相同或不同的。

[0039] 因为在异丁烯上加成羧酸的反应是放热的,所以合适的是通过除去反应热来调节反应温度,尤其在前两个反应器区段中。这尤其在换热器的帮助下进行,换热器可以处于外部或内部构造中。反应器壁的冷却也是可能的。发现合适的是在前两个反应器区段中在外部换热器的帮助下控制温度,由此在特定反应器区段中存在的反应混合物的支料流运行和再次循环。

[0040] 酯化可以在减压、环境压力或稍微升高的压力(100-300毫巴绝对)下进行,优选在高压(例如0.5-3巴)下进行。

[0041] 离开反应器的反应混合物含有高比例的所需酯。另外,其含有未转化的反应物、催化剂、稳定剂、催化剂酸的酯和其它少量副产物。反应混合物含有仅仅非常少量的异丁烯低聚产物,通常<2重量%,基于反应混合物计。

[0042] 催化剂的去除:

[0043] 为了除去催化剂,酯化混合物进行部分蒸发,得到含有酸性催化剂的高沸点物液相,以及含有叔丁基酯和异丁烯的第一蒸气。第一蒸气另外含有少量的羧酸和低沸点成分(叔丁醇和二烯烃)。高沸点物液相通常至少部分地循环到反应器中。

[0044] 部分蒸发b)可以按照任何所需的方式进行,但是优选在两个阶段中进行。蒸发通常在升高的温度和减压下进行。这些条件取决于具体所需的产物。通常选择温度在约50-150℃的范围内。调节压力以使蒸发是快速且温和的。压力例如是10-200毫巴绝对,更优选30-90毫巴绝对,最优选50-70毫巴绝对。

[0045] 任何真空泵适用于产生减压。为了避免污染,发现有用的是使用不含润滑油的泵。特别优选使用不含润滑油的Roots真空泵,和所谓的干操作螺杆真空泵。或者,可以使用液体环泵,其中例如目标酯用作阻隔流体。

[0046] 优选进行两阶段蒸发以使在第一阶段中,40-95重量%、优选60-90重量%的所需酯被蒸发。蒸气含有叔丁基酯和羧酸以及低沸点成分,例如叔丁醇、乙酸叔丁基酯和二异丁烯。在第一蒸馏中得到的底部物料作为第一高沸点物相,其基本上含有残余叔丁基酯、羧酸、酸性催化剂和高沸点成分,例如在使用(甲基)丙烯酸情况下的聚(甲基)丙烯酰化合物。将10-100重量%的第一高沸点物相加入第二蒸发阶段。如果将仅仅一部分的第一高沸点物相被加入第二蒸发阶段,则剩余的第一高沸点物相被循环到反应器中。在第二蒸发阶段中,

残余的目标酯和大部分的羧酸(高达约90重量%)被蒸发出去。来自这两个阶段的蒸气合并,并作为第一蒸气进行其它操作。

[0047] 第二蒸发阶段的底部物料作为第二高沸点物相,含有基本上酸性催化剂、残余的羧酸和高沸点成分,例如在使用(甲基)丙烯酸情况下的聚(甲基)丙烯酸酯化合物。所以在两阶段蒸发中,将反应混合物分离成馏出物或基本上含有目标酯、羧酸和所述低沸点成分的第一蒸气,以及基本上含有酸性催化剂、羧酸和所述高沸点成分的残余物(第二高沸点物相)。馏出物通常含有<20ppm、尤其<10ppm的催化剂。

[0048] 第二高沸点物相至少部分地被排出,优选完全排出。但是,也可以部分地循环到反应器中。

[0049] 两个蒸发阶段可以在常规设备中进行。但是优选使用允许快速蒸馏的设备,例如膜蒸发器。合适的膜蒸发器是本领域技术人员公知的,参见例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第B3卷,2-21-2-24和3-1-3-25,1988。

[0050] 优选在第一蒸发阶段中使用降膜蒸发器或下降料流蒸发器,和在第二阶段中使用具有擦具的薄膜蒸发器或螺旋管蒸发器。

[0051] 发现特别优选在第一蒸发阶段中使用例如WO 02/10110所述的降膜蒸发器。

[0052] 两阶段分级冷凝:

[0053] 根据本发明,第一蒸气的两阶段部分冷凝是在两个不同的温度下进行。这实现了基本上大部分去除叔丁基酯,并且未转化的异丁烯的共冷凝最少。分级冷凝优选在两个串联的冷凝器中进行(第一和第二冷凝器),优选板式冷凝器或管壳式冷凝器。优选使用管壳式冷凝器,其具有垂直管,蒸气经由这些垂直管从上向下流过。

[0054] 第一温度比叔丁基酯在第一压力下的冷凝温度低0-45℃,优选低5-35℃。第二温度比叔丁基酯在第二压力下的冷凝温度低45-80℃,优选低50-65℃。甚至更优选低50-55℃。

[0055] 第二温度比第一温度低至少5℃。优选,第二温度比第一温度低至少10℃,更优选低至少20℃,甚至更优选低至少30℃,最优选低至少40℃。

[0056] 第一温度优选在15-45℃的范围内,更优选20-40℃。第二温度优选在-10℃至-25℃的范围内,更优选在-15℃至-22℃的范围内。

[0057] 第一压力优选在10-200毫巴绝对的范围内,更优选30-90毫巴绝对,甚至更优选50-70毫巴绝对。第二压力优选在10-200毫巴绝对的范围内,更优选30-90毫巴绝对,甚至更优选50-70毫巴绝对。通常,第一和第二冷凝器在气体侧上连接。在这种情况下,第一和第二压力是相同的。

[0058] 例如,丙烯酸叔丁基酯在60毫巴绝对下的冷凝温度是43℃。在此情况下,对于第一冷凝器的冷却,可以合适地使用处于相同温度水平的河水或冷却水,而第二冷凝器用盐水冷却进行操作。

[0059] 为了避免在冷凝器的接触表面上的固体沉积物,收集的冷凝物的支料流合适地循环,从而恒定地吹扫接触表面。在循环中泵送的冷凝物可以均分地分布在管壳式冷凝器的管之间,例如通过分布器进行,并且沿着冷凝器管的内壁向下运行。当使用可聚合的羧酸时,也进行稳定剂的分布,如下文详述。

[0060] 可以收集第一和第二冷凝器的冷凝物,并各自循环。但是一般而言,合并的冷凝物

的支料流被泵送到两个冷凝器中。在一个优选实施方案中,将冷凝物在每种情况下经由进料蒸气管加入第一或第二冷凝器。优选,冷凝物通过沿着与气体料流相反的方向喷射入蒸气管道而引入,其中喷嘴合适地安装在冷凝器入口区域中的蒸气管道中。循环进入第一冷凝器的冷凝物的量优选是被加入进一步后处理操作的料流量的约5-10倍。循环进入第二冷凝器的冷凝物的量优选是被循环加入第一冷凝器的冷凝物的约0.1-5%。

[0061] 低沸点物的去除:

[0062] 将分级冷凝c)得到的合并冷凝物送到合并的后处理操作中。此操作通常包含低沸点物的蒸馏去除和提纯蒸馏。在低沸点物的蒸馏去除操作中,低沸点成分,即与异丁烯不同的具有比目标酯更低沸点的成分,优选在顶部被蒸馏出去。低沸点物的去除操作也提供其它量的未转化的异丁烯,其优选从低沸点成分分离出去并循环到步骤a)中。在制备丙烯酸叔丁基酯中得到的低沸点物例如是乙酸叔丁基酯、叔丁醇和二异丁烯。

[0063] 在一个实施方案中,在低沸点物的去除操作中加入来自第一蒸馏塔(D1)的合并的冷凝物,得到第一液体底部产物(S1)和第四蒸气(B4);将第一液体底部产物(S1)加入进一步后处理操作;第四蒸气(B4)进行分级冷凝,其中第四蒸气(B4)在第三压力和第三温度下部分地冷凝并得到第一低沸点物冷凝物(K3),未冷凝的第五蒸气(B5)在第四压力和第四温度下进行部分冷凝并得到第二低沸点物冷凝物(K4),其中第四温度低于第三温度;在第四温度下未冷凝的第六蒸气(B6)被循环到步骤a)中;并且第一和/或第二低沸点物冷凝物(K3)和(K4)作为回流被部分地循环到第一蒸馏塔(D1)的顶部。

[0064] 两阶段冷凝是在能量方面有利的,因为可以在第一阶段中在较高的温度下使用冷却剂。第四蒸气在第一阶段中仅仅被冷却到比低沸点物露点更低的第三温度,保留在第五蒸气中且没有在第三温度下冷凝的低沸点物在更低的第四温度下冷凝。以此方式,减少了异丁烯的共同冷凝。

[0065] 第六蒸气也可以仍然含有基于顶部产物计的至多5重量%的目标酯。第一液体底部产物基本上含有目标酯和羧酸。

[0066] 以在第四温度下未冷凝的第六蒸气的形式的异丁烯被除去并加入酯化a)中。分级冷凝允许得到高纯度的级分,进而在减少的返回料流的情况下实现更有效的工艺。

[0067] 在第一蒸馏塔中的蒸馏温度(底部温度)通常是30-110℃。根据产物,相应地选择压力。

[0068] 有用的蒸馏塔是常规塔,其具有无规填料或结构化填料,或具有泡罩、阀门或筛板。但是,优选使用具有30-50个双流塔板的板式塔。进料通常在蒸馏塔的中间区域中加入。

[0069] 低沸点组分的分级冷凝优选在两个串联的冷凝器(第三和第四冷凝器)中进行,尤其是板式冷凝器或管壳式冷凝器。优选使用管壳式冷凝器,其具有垂直管,蒸气经由垂直管从上向下流动。在第四冷凝器中的冷却剂的温度比在第三冷凝器中的温度低约30-60℃,其中冷却剂具有约10-35℃的温度。

[0070] 二异丁烯是被除去的低沸点物的主要成分。二异丁烯是各种异辛烯异构体的混合物。其冷凝点在实践中是接近的。参考点可以例如是2,4,4-三甲基戊-1-烯的冷凝点。

[0071] 第三温度优选比二异丁烯在第三压力下的冷凝温度低5-40℃,更优选低7-30℃。第四温度优选比二异丁烯在第四压力下的冷凝温度低30-55℃,更优选低35-50℃,最优选低35-45℃。

[0072] 第四温度比第三温度低至少5℃。优选,第四温度比第三温度低至少10℃,更优选低至少20℃,甚至更优选低至少30℃,最优选低至少40℃。

[0073] 第三压力优选是10-300毫巴绝对,更优选90-150毫巴绝对,甚至更优选110-130毫巴绝对。第四压力优选是10-200毫巴绝对,更优选90-150毫巴绝对,甚至更优选110-130毫巴绝对。通常,第三和第四冷凝器是在气体侧上连接的。在此情况下,第三压力和第四压力是相同的。

[0074] 例如,二异丁烯在120毫巴绝对下的冷凝温度是40℃。在此情况下,为了第三冷凝器的冷却,可以合适地使用在相同温度下的河水或冷却水,而第四冷凝器用盐水冷却进行操作。

[0075] 提纯蒸馏:

[0076] 在提纯蒸馏中,将目标酯从剩余的高沸点组分分离,并优选在顶部蒸馏出去。

[0077] 叔丁基酯通常在比C₁-C₄羧酸更低的温度下沸腾。第二液体底部产物含有剩余的未转化的C₁-C₄羧酸,并至少部分地、优选全部循环到酯化a)中。

[0078] 蒸馏温度通常是40-130℃。根据要蒸馏的酯来选择压力。

[0079] 第二蒸馏塔通常是常规的板式塔,例如具有30-50个双流塔板的塔,并在塔的中间区域进料。从塔的顶部取出基本上纯的目标酯。

[0080] 在一个实施方案中,将在低沸点物去除操作中得到的第一液体底部产物(S1)加入第二蒸馏塔(D2),从而得到第二液体底部产物(S2)和第七蒸气(B7);第二液体底部产物(S2)被至少部分地循环到步骤a);第七蒸气(B7)进行分级冷凝,其中第七蒸气(B7)在第五压力和第五温度下部分地冷凝并得到第一产物冷凝物(P1),未冷凝的第八蒸气(B8)在第六压力和第六温度下部分地冷凝并得到第二产物冷凝物(P2),其中第六温度低于第五温度;并且将第一和/或第二产物冷凝物(P1)和(P2)作为回流部分地循环到第二蒸馏塔(D2)中。

[0081] 第一和第二产物冷凝物的未作为回流循环至第二蒸馏塔的支料流至少部分地作为产物从工艺中取出。

[0082] 目标酯的分级冷凝优选在串联排布的两个冷凝器中进行(第五和第六冷凝器),尤其是板式冷凝器或管壳式冷凝器。优选使用管壳式冷凝器,其具有垂直管,蒸气经由这些垂直管从上向下流动。两阶段冷凝是在能量方面是有利的,因为可以在第一阶段中在较高温度下使用冷却剂。第七蒸气在第一阶段中仅仅被冷却到比目标酯的露点更低的第五温度。保留在第八蒸气中且在第五温度下未冷凝的目标酯在更低的第六温度下进行冷凝。

[0083] 为了避免在冷凝器的接触表面上的固体沉积物,收集的冷凝物的支料流合适地循环,从而恒定地吹扫接触表面。在循环中泵送的冷凝物可以均分地分布在管壳式冷凝器的管之间,例如通过分布器进行,并且沿着冷凝器管的内壁向下运行。当使用可聚合的羧酸时,也进行稳定剂的分布,如下文详述。

[0084] 可以收集第五和第六冷凝器的冷凝物,并各自循环。但是一般而言,合并的冷凝物的支料流被泵送到这两个冷凝器中。在一个优选实施方案中,将冷凝物在每种情况下经由进料蒸气管加入第五或第六冷凝器。优选,冷凝物通过沿着与气体料流相反的方向喷射入蒸气管道而引入,其中喷嘴合适地安装在冷凝器入口区域中的蒸气管道中。循环进入第五冷凝器的冷凝物的量优选是被排出的料流量的约5-10倍。循环进入第六冷凝器的冷凝物的量优选是被循环入第一冷凝器的冷凝物的约0.1-5%。

[0085] 第六冷凝器的冷却剂的温度是比第五冷凝器的温度低约30–60℃,其中冷却剂具有在约10–35℃范围内的温度。

[0086] 第五温度优选比叔丁基酯在第五压力下的冷凝温度低0–45℃,优选低5–35℃,并且第六温度比叔丁基酯在第六压力下的冷凝温度低45–80℃,优选低50–65℃,甚至更优选低50–55℃。

[0087] 第六温度比第五温度低至少5℃。优选,第六温度比第一温度低至少10℃,更优选低至少20℃,甚至更优选低至少30℃,最优选低至少40℃。

[0088] 第五压力优选是10–200毫巴绝对,更优选30–100毫巴绝对,甚至更优选50–90毫巴绝对。第六压力优选是10–200毫巴绝对,更优选30–100毫巴绝对,最优选50–90毫巴绝对。通常,第五和第六冷凝器是在气体侧上连接的。在此情况下,第五压力和第六压力是相同的。

[0089] 所得的目标酯的纯度通常是99.5–99.9重量%的目标酯。

[0090] 反应器的启动和维护:

[0091] 在稳态中,反应物作为在目标酯中的溶液存在,这允许反应的均化和特别有利的除热。所以,为了启动反应器,反应器优选被目标酯填充。然后,将反应物和催化剂加入反应器并开始反应。

[0092] 在设备启动时,反应器内容物优选被通入收集容器中。收集容器处于设备中的地理最低点,并且经由单独的管线与反应器连接。在泄漏的情况下,因此可以快速排空反应器。通常,为此目的不需要泵送系统。收集容器具有压力均等化装置,并且已经用含氧气体填充,含氧气体具有在惰性气体、优选氮气中的氧含量为10体积%氧气或更少,优选5体积%氧气或更少。收集容器通过泵和外部换热器进行冷却。收集容器的内容物可以然后独立地进行其它后处理。

[0093] 反应物、尤其是C₁–C₄羧酸优选按照基本上无水的形式使用。在工艺中与反应组分接触的表面优选由在工业耐腐蚀性方面与所用羧酸腐蚀性匹配的材料制成,例如1.4541或1.4571质量的不锈钢,或至少在腐蚀特征方面与这些等同的不锈钢。因为在工艺系统中的水含量非常低,甚至当强无机酸用作催化剂时,在这些材料的情况下也没有超过工业相关耐腐蚀性程度的腐蚀性攻击。在用于烯属不饱和酯的生产设备中,通常必须用热氢氧化钠溶液清洁,这导致所用的材料经历在无机酸和氢氧化钠清洁介质之间的交替应力。所以使用所谓的双炼钢,例如1.4462,可以有利于改进的设备长期稳定性。

[0094] 尤其在除上述对于无机酸和作为催化剂的强无机酸引起的腐蚀应力之外还有高温和机械应力的区域中,如在用于从大部分有机物质去除酸性催化剂的薄膜蒸发器中,有利的是使用具有显著更好耐腐蚀性的材料,例如镍基材料,例如2.4602,2.4605,2.4610或2.4819。不仅经验显示这些材料具有较长的使用期,而且另外还由于它们具有与不锈钢相比较小的腐蚀材料去除率,当出乎预料地出现作为腐蚀促进剂的水时,它们也具有相当的保护作用。使用这些材料允许有利的应急操作性能,且没有快速全部损失设备的任何风险。在偏离标准操作时,在系统中可能存在水,例如由于暂时的未预期的引入,例如经由被水污染的进料或助剂,这是由于在反应器冷却中或在分级冷凝中所用冷凝器中的泄漏,或因为水蒸气泄漏到在用水蒸气直接加热的设备中的工艺中。

[0095] 为了清洁反应器,排空的反应器优选用氢氧化钠溶液填充(例如5重量%在软化水中),其已经被加热到约80℃,并且此溶液在反应器中循环。在清洁后剩余的冷却的碱水溶

液被丢弃,任选地在合适处理以排放到废水处理装置(例如水处理设备)中之后丢弃。在反应器被清洁之后,尤其脱除有机污物之后,在反应器系统或其它清洁设备组件中的溶液的残余物可以用水冲洗去除。

[0096] 安全设备:

[0097] 异丁烯是高度可燃的,并可以在氧气的存在下形成化学爆炸性混合物,其能在特定氧浓度下在热表面上点燃。在标准操作中,设备合适地按照启动和停车操作运行,使得在任何时候在气相中的氧浓度低于爆炸所需的氧浓度。为此目的,设备在启动之前进行吹扫并填充,优选含氧气体与惰性气体、优选氮气的混合物进行,其中含氧气体具有氧含量为10体积%氧气或更少,优选氧含量为6体积%氧气或更少。优选,含氧气体是所谓的贫空气,其具有氧含量为10体积%氧气或更少,是通过例如用分子氮合适地稀释空气生产的。供应给工艺的所有组分优选在贫空气气氛下加入。特别当下文所述的稳定剂之一需要氧气起作用时,完全排除氧气并不是理想的。如果在工艺期间消耗氧气,则优选在合适的位置连续地加入新鲜的贫空气,例如加入第二蒸馏塔的底部。使用贫空气能防止气体的组成超过爆炸极限,甚至在组成不均匀的情况下。

[0098] 为了检测空气的泄漏,尤其向在减压下操作的设备元件中的泄漏,优选在设备的不同位置安装在线氧计量仪。更优选,这些在线氧计量仪被安装在用于来自分级冷凝的不可冷凝的蒸气的管线中。

[0099] 反应器完全被液体填充,所以优选安全阀来防止热膨胀。另外,反应器优选具有快速分离、排空和降压体系(SAEES),由此可以在泄漏的情况下将全部反应器内容物在不与环境接触的情况下排入通风的收集容器,此收集容器可以在爆炸风险方面安全地通风和排空。这种收集容器的内容物可以优选用换热器冷却,从而能以可控方式除去由进一步反应引起的任何热量。收集容器及其相应装置的构造使得其内容物可以优选在合适的位置返回到工艺中。

[0100] 稳定剂的添加:

[0101] 当在本发明方法中使用的C₁-C₄羧酸是具有烯属不饱和基团的羧酸时,它们可以具有高的聚合倾向,特别是在较高的温度下。尤其在蒸馏的情况下,这些化合物通常暴露于能容易引起不需要的自由基聚合反应的温度下。首先,这导致设备的污染,管线和泵的堵塞,以及在塔板和换热表面上的沉积。设备的清洁是不便利的、昂贵的和对环境有污染的操作,并且导致设备的可用性显著降低。其次,不受控的自由基聚合会构成安全风险。使用合适的稳定剂可以防止这种聚合。

[0102] 为了抑制聚合,通常使用稳定剂或阻聚剂。稳定剂通常是固体,并作为溶液加入工艺中。稳定剂溶液通常按照间歇方式制备。

[0103] 合适的稳定剂例如是N-氧基化合物、亚硝基化合物、酚化合物、吩噻嗪或其混合物。稳定剂的阻聚作用通常通过分子氧的存在来改进。在一些情况下,分子氧的存在对于稳定剂的效果而言是绝对必要的。所以优选在设备中存在分子氧。

[0104] 合适的N-氧基化合物包括:1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO),1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇(4-HT),1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-n-丙氧基哌啶,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基)哌啶,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基乙酰氧基)-哌啶;硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,

乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,丁酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,辛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,月桂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)n-丁基丙二酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)邻苯二甲酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)间苯二甲酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)对苯二甲酸酯,二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氢对苯二甲酸酯,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-烯丙氧基哌啶,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-乙酰氨基哌啶,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(N-丁基甲酰氨基)哌啶,N,N'-二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酰胺,N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺,N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-十二烷基琥珀酰亚胺,2,4,6-三(N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪,4,4'-亚乙基二(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮),1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2,3-二羟基丙氧基)哌啶,1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-羟基-4-氧杂戊氧基)哌啶,二叔丁基硝酰基和4,4',4''-三(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基)亚磷酸酯。

[0105] 特别合适的是1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇(4-HT)。

[0106] 合适的亚硝基化合物包括亚硝基苯酚,N-亚硝基二苯基胺,亚硝酸异戊基酯,N-亚硝基环己基羟胺,N-亚硝基-N-苯基羟胺,以及它们的盐。

[0107] 合适的酚化合物包括氢醌,2-甲氧基苯酚,3-甲氧基苯酚,4-甲氧基酚(MEHQ),2-乙氧基苯酚,3-乙氧基苯酚和4-乙氧基苯酚。特别合适的是4-甲氧基苯酚(MEHQ)。

[0108] 合适的吩噻嗪包括吩噻嗪(PTZ),2-甲基吩噻嗪,2-辛基吩噻嗪,2-壬基吩噻嗪,2,8-二甲基吩噻嗪,3,7-二甲基吩噻嗪,3,7-二乙基吩噻嗪,3,7-二丁基吩噻嗪,3,7-二辛基吩噻嗪和2,8-二辛基吩噻嗪,3,7-二壬基吩噻嗪,2,8-二壬基吩噻嗪,2-(α,α -二甲基苄基)吩噻嗪,3,7-二(α,α -二甲基苄基)吩噻嗪和2,8-二(α,α -二甲基苄基)吩噻嗪。特别合适的是吩噻嗪(PTZ)。

[0109] 也可以一次使用多种稳定剂。稳定剂的用量通常是约2-2000ppm,基于羧酸和异丁烯的总量计。

[0110] 在优选方式中,稳定剂作为在溶剂中的溶液加入。合适的溶剂原则上是能溶解特定稳定剂并且与要稳定的液相相容的所有那些溶剂。为了避免首先被在工艺中不需要的(外部)溶剂污染或需要去除外部溶剂,所用的溶剂优选是在任何情况下存在于工艺中的液体。特别优选使用纯的目标酯作为溶剂。

[0111] 稳定剂通常通过定量受控的供应经由泵加入;优选,为了更好的分布,稳定剂溶液在用喷洒设备喷入,例如喷洒喷嘴。

[0112] 提到的一些稳定剂仅仅在氧气的存在下是有效的,一个例子是MEHQ,因此例如在空气中存在的较高氧浓度是有利的。一方面,氧浓度应当限制到较低值以避免出现爆炸性混合物。此方法合适地进行使得在任何时候和在所有相关位置处在气相中的氧浓度都低于爆炸极限。优选,在所有气态混合物中的氧浓度优选是3-8体积%。

[0113] 尤其在液相中在降低的稳定剂和任选氧的浓度时存在聚合倾向。因为稳定剂通常

是非挥发性的,所以它们在蒸发步骤中在具体蒸发体系的底部中聚集。所以,当化合物进行冷凝时,通常必须在可聚合化合物的蒸发之后再次加入稳定剂,这是因为冷凝物通常是在基本上不含稳定剂的情况下得到的。

[0114] 本发明方法包括多个工艺步骤,其中具有不同组成的物质混合物在各种不同的工艺条件下存在。为了确保安全和经济可行的操作,必须改变在每种情况下加入的稳定剂,其可以在不同位置加入工艺中。

[0115] 在一个优选实施方案中,在 C_1 - C_4 羧酸与异丁烯反应的情况下,存在的稳定剂选自吩噻嗪,更优选PTZ。所用的(甲基)丙烯酸可以已经用PTZ预先稳定,这尤其在设备启动时是有利的。其它量的PTZ可以计量加入反应器中。在酯化混合物的部分蒸发b)中,PTZ与酸性催化剂一起被蒸馏到高沸点物液相中,其从含产物的主料流中分离。高沸点物液相优选循环返回反应器中,使得通常仅仅需要将少量补充的新鲜PTZ连续地供应到工艺中。

[0116] 在一个优选实施方案中,将选自N-氧基化合物的稳定剂加入分级冷凝c)中。更优选,加入4-HT在目标酯中的溶液。优选将稳定剂在蒸气入口处加入第一冷凝器。与在第二冷凝器的蒸气入口处的冷凝物的循环料流一起,此稳定剂也被通入第二冷凝器。

[0117] 第一蒸馏塔也被选自N-氧基化合物的稳定剂、更优选4-HT稳定。进入第一蒸馏塔的进料流含有来自在先步骤的4-HT,并在塔顶部、尤其在第三冷凝器的蒸气入口处加入其它量的4-HT,并与冷凝物回流一起通入第一蒸馏塔。

[0118] 在一个优选实施方案中,将选自N-氧基化合物的稳定剂、更优选4-HT加入通向第二蒸馏塔的进料中。

[0119] 第二蒸馏塔的底部和汽提区段被N-氧基化合物稳定。优选不用N-氧基化合物稳定第二蒸馏塔的精馏段,这是因为不可能完全防止这种化合物经过。在目标酯中,N-氧基化合物是不需要的,因为它们会导致产物和由其生产的物质褪色。所以,在第二蒸馏塔的精馏段中,加入选自酚化合物的稳定剂,尤其是MEHQ。此稳定剂也用于产物的稳定化,并且没有任何不利影响,即不需要在后续步骤中去除。将MEHQ优选经由冷凝器的循环料流和/或冷凝物回流料流加入第二蒸馏塔。合适的是,这通过经由安装在蒸气管道出口中心位置的喷嘴注射完成。

[0120] 为了确保MEHQ的效果,将含有分子氧的气体、优选贫空气(在氮气中的5体积%氧气)加入第二蒸馏塔的底部。这些措施使得能防止在冷凝器、蒸气管道和塔中形成聚合物,或至少在一定程度上防止,使得能以经济有利的方式运行长操作时间,且不需要停车以进行清洁。

[0121] 下面通过附图详细说明本发明。

[0122] 图1是适用于进行本发明方法的设备的流程示意图。

[0123] 根据图1,通过混合器M1,将脂族 C_1 - C_4 羧酸、稳定剂I1和酸性催化剂作为混合物经由管线1和喷嘴E1(未显示在图1中)加入反应器R1。将异丁烯引入反应器R1的底部。经由喷嘴E1,也向反应器R1供应来自冷凝器C2和C4的含异丁烯的未冷凝蒸气B3和B6。来自回流冷凝器W1的冷凝物被加入反应器R1。

[0124] 在反应器R1中,进行异丁烯和脂族 C_1 - C_4 羧酸的加成反应。此反应器具有四个冷却的反应区。这些反应区用分隔片彼此分开,其中从一个反应区向下一个反应区的过渡处由具有低截面的孔组成。各反应物在反应器中通过喷嘴E1并通过从一个区域向下一个区域的

过渡处旋流来混合。

[0125] 在反应器R1的顶部通过液面调节器取出液体反应产物G1,从而建立恒定的液相/气相边界。将基本上由惰性气体、异丁烯和少量叔丁基酯组成的气相经由管线2加入回流冷凝器W1。来自回流冷凝器W1的冷凝物含有异丁烯和丙烯酸,并经由管线3加入反应器R1。来自回流冷凝器W1的气相作为废气经由管线4从工艺排出。

[0126] 在反应器R1的顶部从侧面取出液体反应产物G1,并在定量控制下加入蒸发单元V1,其由降膜蒸发器和分离容器(各自未显示在图1中)组成。液体反应产物的压力用节流阀(未显示在图1中)从反应器压力降低到减压,在此压力下进行催化剂去除操作。在蒸发单元V1的降膜蒸发器中,反应混合物部分地蒸发并继续进入分离容器。分离容器优选包含液滴分离器,从而可靠地除去被夹带的高沸点物组分,例如硫酸和稳定剂I1。在分离容器中收集非气态成分作为第一高沸点物相SPh1,并用外部冷却器(未显示在图1中)冷却,从而防止在其中存在的叔丁基酯进行任何逆反应以形成羧酸和异丁烯。

[0127] 将一部分的第一高沸点物相SPh1在定量控制下加入薄膜蒸发器V2,从而进一步去除气态形式的羧酸或叔丁基酯。在薄膜蒸发器V2中产生的气相经由管线5被循环到蒸发单元V1的分离容器中,同时将一部分的第二高沸点物液相SPh2加入沉降容器A1中。优选,第二高沸点物相SPh2的支料流用于预热进入蒸发单元V1的薄膜蒸发器的进料流。通过改变热的支料流,可以改变进入蒸发单元V1的薄膜蒸发器的进料流的组成和进料流的温度。

[0128] 将另一部分的第一高沸点物相SPh1和另一部分的第二高沸点物相SPh2在定量控制下经由喷嘴E1一起循环到反应器R1中或者在每种情况下各自循环到反应器R1中(在图1中未显示第二高沸点物相SPh2的循环)。

[0129] 来自蒸发单元V1的分离容器的气态成分在冷凝器C1和C2中进行分级冷凝,其中来自冷凝器C1的蒸气B2进入冷凝器C2。在冷凝器C1的顶部加入稳定剂I2,并在冷凝器C2的顶部加入稳定剂I3。对于冷凝器C1的冷却,可以例如使用处于相同温度的河水或冷却水,而冷凝器C2是用盐水冷却操作的。在冷凝器C2中未冷凝的蒸气B3经由喷嘴E1进入反应器R1。

[0130] 将在冷凝器C1和C2中得到的冷凝物K1和K2合并,并加入蒸馏塔D1的侧面。在蒸馏塔D1中,除去低沸点物,特别是二异丁烯和异丁烯。蒸馏塔D1的底部是通过循环蒸发器(未显示在图1中)加热的,由此将一部分底部产物进行循环泵送。低沸点物B4以蒸气形式在蒸馏塔D1的顶部取出,并在冷凝器C3和C4中进行分级冷凝。来自冷凝器C3的蒸气B5进入冷凝器C4。对于冷凝器C3的冷却,可以使用例如在相同温度下的河水或冷却水,而冷凝器C4是用盐水冷却操作的。在冷凝器C4中未冷凝的蒸气B6经由喷嘴E1进入反应器R1。在冷凝器C3的顶部加入稳定剂I4。将在冷凝器C3和C4中得到的冷凝物K3和K4合并;一个支料流作为回流料流进入蒸馏塔D1;将其余料流加入沉降容器A2。

[0131] 将来自蒸馏塔D1的底部料流S1加入蒸馏塔D2的侧面。将稳定剂I5计量加入蒸馏塔D2。蒸馏塔D2的底部用循环蒸发器(未显示在中图1)加热,由此使一部分的底部物料进行循环泵送。在泵送循环的过程中,也向蒸馏塔D2的底部物质供应贫空气。

[0132] 在蒸馏塔D2中,叔丁基酯从剩余脂族羧酸分离出来。通常,羧酸的沸点高于叔丁基酯的沸点,所以经由顶部取出纯的叔丁基酯,并在蒸馏塔D2的底部得到羧酸。为了避免叔丁基酯在塔顶冷凝,塔顶用水蒸气加热。因此,也防止由于冷凝引起的任何叔丁基酯的聚合。来自蒸馏塔D2的底部料流S2经由换热器(未显示在图1中)循环到反应器R1中。

[0133] 来自蒸馏塔D2的蒸气B7在冷凝器C5和C6中进行分级冷凝;来自冷凝器C5的蒸气B8进入冷凝器C6。在冷凝器C5的顶部加入稳定剂I7,并在冷凝器C6的顶部加入稳定剂I8。在冷凝器C6中未冷凝的蒸气B9作为废气从此工艺排出。废气例如送至火炬或废气焚烧。

[0134] 来自冷凝器C5和C6的合并的冷凝物P1和P2的一个支料流进入冷凝器C5和C6(未显示在图1中),或者在添加稳定剂I6的情况下作为回流料流进入蒸馏塔D2。来自冷凝器C5和C6的合并的冷凝物P1和P2的另一个支料流作为纯叔丁基酯经由换热器(未显示在图1中)从此工艺取出。为了储存稳定,可以将其它稳定剂I9加入纯叔丁基酯中。

[0135] 此设备优选具有快速分离、排空和降压体系(SAEES),通过此体系,在泄漏的情况下,可以将反应器R1的全部内容物排入通风的收集容器(未显示在图1中)中。此收集容器的内容物可以用换热器冷却,从而除去由于进一步反应引起的热量。此收集容器的内容物可以在不同位置返回到工艺中,尤其是反应器R1、降膜蒸发器V2或蒸发单元V1的薄膜蒸发器。

[0136] 实施例1

[0137] 以下实施例在根据图1中的设备中进行。除非另有说明,所有百分比是基于重量计。丙烯酸和异丁烯在添加硫酸的情况下被转化成丙烯酸叔丁基酯。用贫空气(在氮气中的5体积%氧气)吹扫和填充此设备。

[0138] 丙烯酸(AA,99.95%,含有0.05%乙酸,0.79m³/h)在混合器M1中与从蒸馏塔D2底部循环的丙烯酸(93.12%AA,4.60%高沸点物,0.52m³/h)和与作为稳定剂I1的吩噻嗪(PTZ)溶液(97.95%AA,2.00%PTZ,0.01m³/h)混合。在氮气(3.5巴绝对)下计量加入硫酸(工业级,96%,3.3kg/h)。也向此混合物加入来自蒸发单元V1的分离容器的液相的支料流(2235kg/h)。

[0139] 将液体反应物和返回料流作为混合物经由管线1、冷却器(管壳式体系,180m²,1.4571不锈钢,未显示在图1中)和喷嘴E1加入反应器R1,即级联的泡罩塔。冷却器的出口温度是29℃。

[0140] 将异丁烯(654kg/h)直接计量加入反应器的底部。也经由喷嘴E1向反应器R1计量加入来自冷凝器C2和C4的含异丁烯的蒸气B3和B6(105m³/h),与来自回流冷凝器W1的含丙烯酸叔丁基酯的冷凝物一起加入。喷嘴E1是喷射器喷嘴。在喷嘴中,压力通过移动喷射增加到约2巴绝对。

[0141] 反应器R1具有四个反应区,以及由小截面(直径24mm)的孔组成的过渡处。这些反应区各自进行冷却(区域1:外部河水冷却器,121kW;区域2:外部盐水冷却器,28kW;区域3:内部盐水冷却器,14kW;区域4:内部盐水冷却器,14kW;每种盐水的温度是-20℃)。在反应器R1中,异丁烯和丙烯酸的轻微放热加成反应(-37.6kJ/mol)在区域1中在31℃的温度下进行,在区域2中在25℃下进行,在区域3中在20℃下进行,和在区域4中在18℃下进行,并且压力是1.93巴绝对。

[0142] 这些反应物在反应器中先通过喷嘴E1混合,然后通过从在一个区域到下一个区域的过渡处的旋流混合。在反应器的顶部(区域4),通过闭合回路液面控制,建立液相/气相边界。

[0143] 气相含有25.20%的异丁烯、0.23%的丙烯酸叔丁基酯(TBA)和惰性气体,并经由管线2进入回流冷凝器W1。在废气中夹带的TBA通过回流冷凝器W1冷凝出去,并经由管线3作为与来自冷凝器C2和C4的含异丁烯的蒸气的混合物经由喷嘴E1进入反应器R1。将在反应器

R1顶部在废气管线中的压力调节到1.2巴绝对。在反应器的底部,建立1.93巴绝对的压力。来自回流冷凝器W1的气态成分(3.77m³/h)经由管线4从此工艺排出。

[0144] 来自反应器R1的液体反应产物具有以下组成:

	4.90%	异丁烯
	33.51%	AA
	54.00%	TBA
[0145]	1.00%	二异丁烯
	3.71%	高沸点物
	1.56%	硫酸
	1.32%	其它成分

[0146] 来自反应器R1的液体反应产物(4.83m³/h,18℃)在反应器R1的上端取出,并经由筛篮式过滤器(0.1m²,未显示在图1中)加入蒸发单元V1的降膜蒸发器(70℃,309kW,47m²)。通过闭合回路控制阀(流动调节),将压力降低到60毫巴绝对。由于蒸发一部分低沸点物组分,形成双相混合物。在蒸发单元V1的降膜蒸发器中,双相混合物在54.4℃温度控制和70毫巴绝对下进一步蒸发,然后通入蒸发单元V1的分离容器中。此分离容器配备液滴分离器以可靠地除去硫酸和PTZ。

[0147] 在蒸发单元V1的分离容器中的非气态成分用盐水冷却器被冷却到-2℃,作为第一高沸点物相SPh1进行泵送循环。在分离容器中,建立约4-5℃的混合温度。一部分的第一高沸点物相SPh1的泵送循环料流(2235kg/h)返回到反应器R1以用于硫酸循环。另外,一部分的第一高沸点物相SPh1的泵送循环料流(106kg/h)进入薄膜蒸发器V2(4m²,镍-铬-钼合金2.4610),从而经由薄膜蒸发器V2的顶部(70℃,60毫巴绝对)取出其它有价值产物(TBA,AA)。薄膜蒸发器V2通过低压水蒸气加热。薄膜蒸发器V2底部出料的下游与泵相连(未显示在图1中),其用于第二高沸点物相SPh2以排入支料流中进入沉降容器A1。在沉降容器A1的路径上,第二高沸点物相的支料流SPh2从70℃冷却到35℃。这是通过带夹套的管道通过逆流运行30℃水进行的。

[0148] 来自薄膜蒸发器V2的第二高沸点物相SPh2的另一个支料流进一步作为循环料流直接加入朝向薄膜蒸发器V2的进料流中。通过改变热循环料流的流速,可以调节进料流和在宽范围内的进料流温度。与调节加热水蒸气的量和加热水蒸气的温度一起,薄膜蒸发器V2能覆盖大载荷范围。

[0149] 来自薄膜蒸发器的第二高沸点物相SPh2的再一个支料流被加入从泵抽吸侧到薄膜蒸发器V2的冷的泵送循环料流中,但是冷的泵送循环料流仅仅被小幅度温热。朝向薄膜蒸发器V2的进料流是在泵的压力侧上取出。

[0150] 来自薄膜蒸发器V2的蒸气经由管线5进入蒸发单元V1的分离容器。从蒸发单元V1的分离容器得到的蒸气B1(约53℃)具有以下组成:

66% TBA

22% AA

[0151]

10% 异丁烯

3% 其它成分

[0152] 蒸气B1进行分级冷凝,并为此目的通入冷凝器C1的顶部(管壳式换热器,75m²,冷却:河水(27℃),60毫巴绝对,1.4571不锈钢)。在冷凝器C1中,所加入的混合物被冷却到29℃。

[0153] 来自冷凝器C1的蒸气B2(含有约56%TBA、5%AA、36%异丁烯)进入冷凝器C2的顶部(管壳式换热器,30m²,冷却:冷却盐水(-20℃),60毫巴绝对,1.4571不锈钢)。来自冷凝器C2的冷凝物K2(含有约84%TBA、7%AA、5%异丁烯,约-17℃)在容器(未显示在图1中)中与来自冷凝器C1的冷凝物K1合并。来自冷凝器C2的蒸气B3(含有约95%异丁烯)通过泵(未显示在图1中)与来自冷凝器C4的蒸气B6混合,并循环进入反应器R1。

[0154] 来自冷凝器C1的冷凝物K1(含有约73%TBA、24%AA、0.5%异丁烯)在容器(未显示在图1中)中与来自冷凝器C2的冷凝物K2合并。来自C1和C2的合并冷凝物具有以下组成:

72.70% TBA

23.93% AA

[0155] **1.49% 二异丁烯**

0.62% 异丁烯

1.26% 其它成分

[0156] 来自C1和C2的合并冷凝物的一个支料流与作为稳定剂I2的4-羟基-TEMPO(4-HT)溶液(2%在TBA中)一起通入冷凝器C1的顶部,并且其支料流进而作为稳定剂I3通入冷凝器C2的顶部。

[0157] 将来自冷凝器C1和C2的合并冷凝物的另一个支料流加入蒸馏塔D1(40个双流塔板,在塔底中79℃,在塔顶中120毫巴绝对)至塔板23。蒸馏塔D1通过自然循环蒸发器(4巴绝对,水蒸气)加热。蒸馏塔D1的温度是通过在回流管线中的调节阀调节。真空是通过在朝向真空装置的抽吸管线中的调节阀来调节。

[0158] 来自蒸馏塔D1的蒸气B4进行分级冷凝,并为此目的通入冷凝器C3(管壳式换热器,110m²,冷却:河水(27℃),120毫巴绝对,1.4571不锈钢)。在冷凝器C3中,加入的混合物被冷却到29℃。来自冷凝器C3的冷凝物K3在容器中与来自冷凝器C4的冷凝物K4合并。

[0159] 来自冷凝器C3的蒸气B5进入冷凝器C4(管壳式换热器,8m²,冷却:冷却盐水(-20℃),120毫巴绝对,1.4571不锈钢)并被冷却到-2℃。来自冷凝器C4的冷凝物K4在容器(未显示在图1中)中与来自冷凝器C3的冷凝物K3合并。来自冷凝器C4的蒸气B6(147.7m³/h,69.76%异丁烯)通过泵(未显示在图1中)与来自冷凝器C2的蒸气B和来自回流冷凝器W1的冷凝物混合,并循环进入反应器R1。

[0160] 合并冷凝物C3和C4的一个支料流进入蒸馏塔D1的顶部;其支料流进而作为与作为稳定剂I4的4-HT溶液(2%在TBA中)的混合物通入冷凝器C3的顶部。

[0161] 来自蒸馏塔1的底部产物具有以下组成:

[0162] 74.46% TBA

[0163] 24.37% AA

[0164] 1.17% 其它成分

[0165] 来自蒸馏塔D1的底部产物1与作为稳定剂I5的4-HT溶液(2%在TBA中)混合并加入蒸馏塔D2(40个双流塔板,在塔底中92℃,在塔顶中75毫巴绝对)至塔板18。蒸馏塔D2通过自然循环蒸发器(4巴绝对,水蒸气)加热。蒸馏塔D2的温度是通过在回流管线中的调节阀调节。真空是通过在朝向真空装置的抽吸管线中的调节阀来调节。

[0166] 向蒸馏塔D2的底部计量加入6m³/h的贫空气(5体积%氧气在氮气中)。

[0167] 来自蒸馏塔D2的蒸气B7(含有99.57%TBA)进行分级冷凝,并为此目的通入冷凝器C5(管壳式换热器,72m²,冷却:河水(27℃),70毫巴绝对,1.4571不锈钢)。在冷凝器C5中,所加入的混合物被冷却到29℃。来自冷凝器C5的冷凝物P1在容器(未显示在图1中)中与来自冷凝器C6的冷凝物P2合并。

[0168] 来自冷凝器C5的蒸气B8通入冷凝器C6(管壳式换热器,12m²,冷却:冷却盐水(-20℃),65毫巴绝对,1.4571不锈钢)的顶部,并冷却到-17℃。来自冷凝器C6的冷凝物P2在容器(未显示在中图1)中与来自冷凝器C5的冷凝物P1作为产物合并。来自冷凝器C6的蒸气B9经由泵(未显示在图1中)从此工艺排出。

[0169] 来自冷凝器C5和C6的合并冷凝物P1和P2的一个支料流作为回流并在添加作为稳定剂I6的4-甲氧基苯酚(MEHQ,2%在TBA中)溶液的情况下通入蒸馏塔D2。来自冷凝器C5和C6的合并冷凝物P1和P2的另一个支料流在添加分别作为稳定剂I7和I8的4-甲氧基苯酚(MEHQ,2%在TBA中)溶液的情况下加入冷凝器C5和C6。

[0170] 在此情况下,塔的稳定化是用较高含量的MEHQ进行,而在冷凝器C5和C6中的4-甲氧基苯酚含量是15+/-5ppm。为了避免TBA在蒸馏塔D2的顶部冷凝,这种冷凝也会导致TBA聚合,塔的顶部用水蒸气(4巴绝对)加热。

[0171] 来自冷凝器C5和C6的合并冷凝物P1和P2的再一个支料流,在压力增加4巴绝对之后,用换热器(螺旋换热器,冷却:冷却盐水(-20℃),未显示在图1中)冷却到20℃,并作为产物从此工艺取出。其支料流用作4-HT和MEHQ稳定剂的溶剂。

[0172] 产物具有以下组成:

99.83% TBA

0.05% 异丁烯

[0173] **0.02% 丙酸叔丁基酯**

15 ppm MEHQ

[0174] 来自蒸馏塔D2的底部产物S2(含有93.12%AA),在压力增加到4巴绝对之后,用换热器(螺旋换热器,5m²,冷却:温水,1.4571不锈钢,未显示在图1中)冷却到30℃,并且支料流与丙烯酸的进料流合并,并加入反应器R1。

[0175] 在蒸发单元V1和下游装置中所需的减压是通过真空装置产生的。使用不含润滑油的Roots活塞压缩机。

[0176] 为了制备吩噻嗪的稳定剂溶液,先将纯形式的丙烯酸加入搅拌的容器中(用水示踪加热,30℃,通风)。将PTZ以固体形式通过袋清空台和气动粉末输送系统在经由泵施加减压的情况下加入。加入少量的贫空气(5体积%氧气在氮气中)。PTZ在搅拌的同时溶解,并将PTZ溶液通入储存容器(用水示踪加热,30℃,通风),由此计量加入工艺中。

[0177] 为了制备4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-氧基-哌啶的稳定剂溶液,先将丙烯酸叔丁基酯(来自冷凝器C5和C6的合并冷凝物P1和P2)加入搅拌的容器(通风)中。将4-HT以固体形式通过袋清空台和气动粉末输送系统在经由泵施加减压的情况下加入。加入少量的贫空气(5体积%氧气在氮气中)。4-HT在搅拌的同时溶解,并将4-HT溶液通入储存容器(通风),由此计量加入工艺中。

[0178] 为了制备4-甲氧基苯酚的稳定剂溶液,先将丙烯酸叔丁基酯(来自冷凝器C5和C6的合并冷凝物P1和P2)加入搅拌的容器(通风)中。将MEHQ以固体形式通过袋清空台和气动粉末输送系统在经由泵施加减压的情况下加入。加入少量的贫空气(5体积%氧气在氮气中)。MEHQ在搅拌的同时溶解,并将MEHQ溶液通入储存容器(通风),由此计量加入工艺中。

[0179] 在盐水冷却器中所用的盐水设置为压力循环。盐水在氨冷冻体系中被冷却到-20℃,并加入相应的工艺元件中。然后,将盐水在盐水储存容器中均化,并经由泵返回到氨冷冻体系。盐水体系具有用贫空气(5体积%氧气在氮气中)保护的平衡容器。

[0180] 在此工艺中得到的不可利用的废气进入分离器,未冷凝的成分在屏蔽火炬中焚烧,同时排出冷凝物。

[0181] 显然,此方法能制备高纯度的丙烯酸叔丁基酯(在这里是99.94%),并同时以能量有利的方式去除异丁烯,其中异丁烯能从酯化混合物高度分离。

[0182] 实施例2a

[0183] 第一蒸气B1在两个阶段中(在两个不同温度下)或在一个阶段中进行部分冷凝,并且检测冷凝物和未冷凝蒸气的组成。除非另有说明,所有百分比是基于重量计。蒸气B1(约53℃)具有以下组成:

	1486 kg/h	(66%) TBA
	494 kg/h	(22%) 丙烯酸
[0184]	218 kg/h	(10%) 异丁烯
	58 kg/h	(3%) 其它成分

[0185] 两阶段部分冷凝是在33℃或-18℃(相应冷凝物的温度)下进行。选择在-18℃下的单阶段部分冷凝作为对比。

[0186] 用于两阶段部分冷凝的冷却功率总共是255kW(对于在冷凝器C1中进行的第一部分冷凝是202kW,对于在冷凝器C2中进行的第二部分冷凝是53kW)。用于单阶段部分冷凝的冷却功率是311kW。显然,在两阶段部分冷凝的情况下所需的冷却功率低于单阶段部分冷凝的情况。

[0187] 相应冷凝物和蒸气的组成列在表A中。

[0188] 表A

	T [°C]		体积流速 [kg/h]	组成 [重量%]
两阶段部分冷凝				
冷凝物 第一冷凝器	33.0	异丁烯	9	0.5
		丙烯酸	462	27.2
		丙烯酸叔丁基酯	1180	69.6
蒸气 第一冷凝器	33.0	异丁烯	209	37.3
		丙烯酸	32	5.7
		丙烯酸叔丁基酯	306	54.6
冷凝物 第二冷凝器	-18.0	异丁烯	19	5.0
		丙烯酸	32	8.3
		丙烯酸叔丁基酯	321	83.6
		其它成分	12	3.1
蒸气 第二冷凝器	-18.0	异丁烯	190	96.0
		丙烯酸	0	0.0
		丙烯酸叔丁基酯	6	3.0
合并的冷凝物	23.9	异丁烯	28	1.4
		丙烯酸	494	23.7
		丙烯酸叔丁基酯	1500	72.2
单阶段部分冷凝				
蒸气	-18.0	异丁烯	97	96.7
		丙烯酸	0	0.1
		丙烯酸叔丁基酯	2	2.4
冷凝物	-18.0	异丁烯	121	5.6
		丙烯酸	493	22.9
		丙烯酸叔丁基酯	1483	68.8

[0189] 显然,与来自单阶段部分冷凝的冷凝物相比,来自两阶段部分冷凝的合并冷凝物含有更低的异丁烯含量。相应地,与来自单阶段部分冷凝的蒸气相比,在来自两阶段部分冷凝的第二冷凝器的蒸气中存在更多的异丁烯。与在第二温度下的单阶段部分冷凝相比,在第一温度和第二较低温度下的两阶段部分冷凝实现了总体更高的分离敏锐度。

[0190] 也显然可见,来自两阶段部分冷凝的合并冷凝物的温度高于来自单阶段部分冷凝的冷凝物的温度。

[0191] 实施例2b

[0192] 第四蒸气B4在两个阶段中(在两个不同温度下)或在一个阶段中进行部分冷凝,并且检测冷凝物和未冷凝蒸气的组成。除非另有说明,所有百分比是基于重量计。蒸气B4(约37°C)具有以下组成:

	55 kg/h	(5.3%)	异丁烯
	18 kg/h	(1.8%)	水
[0194]	49 kg/h	(4.8%)	丙烯酸叔丁基酯
	41 kg/h	(4.0%)	乙酸叔丁基酯
	744 kg/h	(72.5%)	二异丁烯
	114 kg/h	(11.1%)	叔丁醇

[0195] 两阶段部分冷凝是在33℃或-18℃(相应冷凝物的温度)下进行。选择在-18℃下的单阶段部分冷凝作为对比。

[0196] 用于两阶段部分冷凝的冷却功率总共是126kW(对于在冷凝器C3中进行的第一部分冷凝是50kW,对于在冷凝器C2中进行的第二部分冷凝是76kW)。用于单阶段部分冷凝的冷却功率是142kW。显然,在两阶段部分冷凝的情况下所需的冷却功率低于单阶段部分冷凝的情况。

[0197] 相应冷凝物和蒸气的组成列在表B中。

[0198] 表B

	T [°C]		体积流速 [kg/h]	组成 [重量%]
[0199]		两阶段部分冷凝		
	33.0	冷凝物	1	0.2
		第一冷凝器	43	8.6
		异丁烯		
		丙烯酸叔丁基酯		

[0200]

		乙酸叔丁基酯	23	4.7
		二异丁烯	376	74.6
		叔丁醇	59	11.7
蒸气 第一冷凝器	33.0	异丁烯	53	10.0
		丙烯酸叔丁基酯	17	3.11
		乙酸叔丁基酯	18	3.4
		二异丁烯	367	69.0
		叔丁醇	55	10.3
冷凝物 第二冷凝器	-18.0	异丁烯	42	8.1
		丙烯酸叔丁基酯	17	3.2
		乙酸叔丁基酯	18	3.5
		二异丁烯	367	71.1
		叔丁醇	55	10.7
蒸气 第二冷凝器	-18.0	异丁烯	12	66.2
		丙烯酸叔丁基酯	0	0.1
		乙酸叔丁基酯	0	0.1
		二异丁烯	1	7.2
		叔丁醇	0	0.0
合并的冷凝物	7.5	异丁烯	43	4.2
		丙烯酸叔丁基酯	60	5.9
		乙酸叔丁基酯	41	4.1
		二异丁烯	742	72.9
		叔丁醇	114	11.2
单阶段部分冷凝				
蒸气	-18.0	异丁烯	5	48.7
		丙烯酸叔丁基酯	0	0.2
		乙酸叔丁基酯	0	0.1
		二异丁烯	1	8.2
		叔丁醇	0	0.0
冷凝物	-18.0	异丁烯	49	4.8
		丙烯酸叔丁基酯	60	5.8
		乙酸叔丁基酯	41	4.0
		二异丁烯	743	72.4
		叔丁醇	114	11.1

[0201] 显然,与来自单阶段部分冷凝的冷凝物相比,来自两阶段部分冷凝的合并冷凝物含有更低的异丁烯含量。与单阶段部分冷凝相比,两阶段部分冷凝允许经由低沸点物去除操作的异丁烯损失更小。

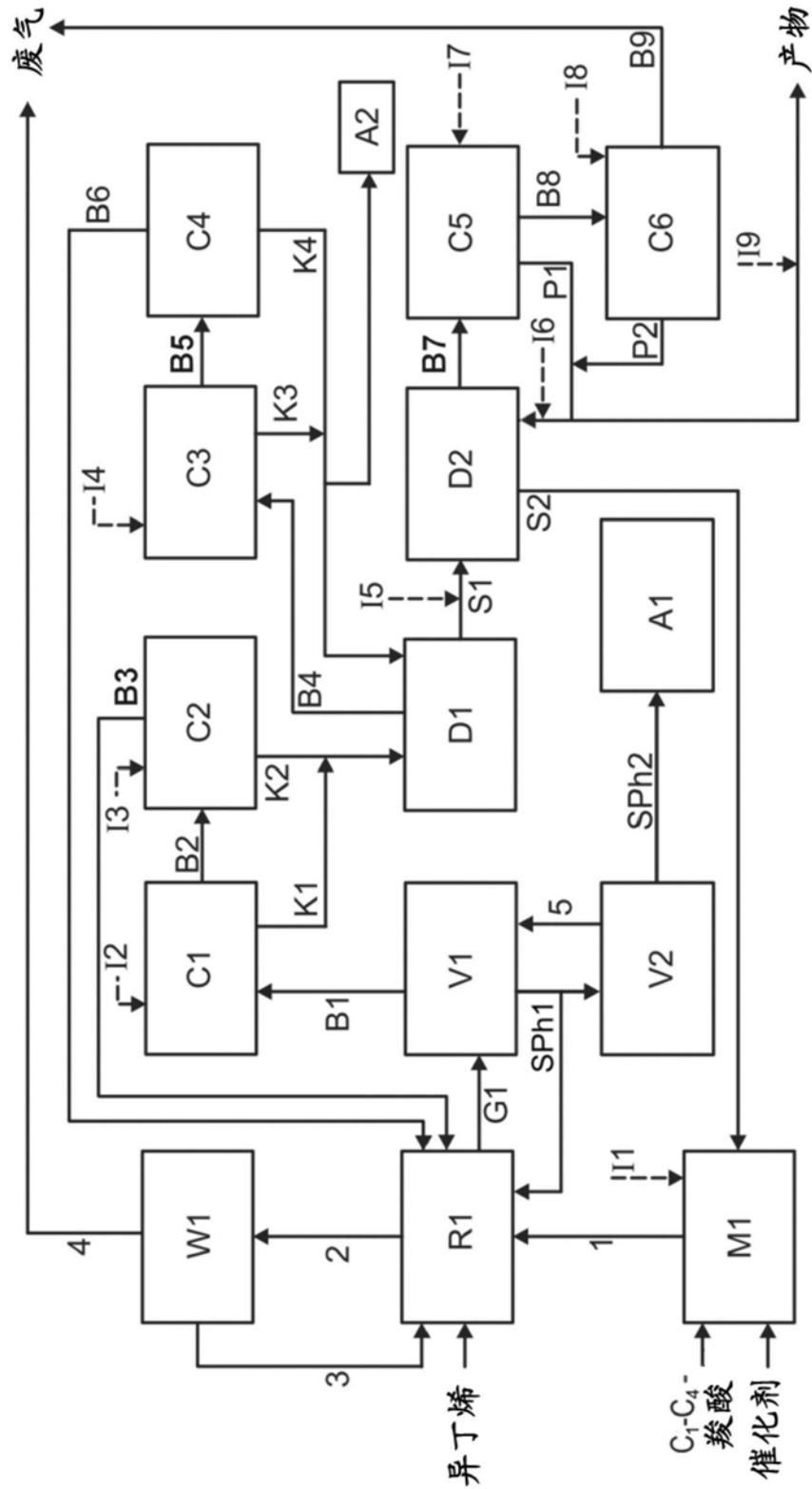


图1