



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117836266 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202280057717.2

(22) 申请日 2022.07.25

(30) 优先权数据

FR2108885 2021.08.25 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/051488 2022.07.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/025999 FR 2023.03.02

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 S·特雷特雅克 A·列夫雷

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李真

(51) Int.Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 67/60 (2006.01)

C07C 67/327 (2006.01)

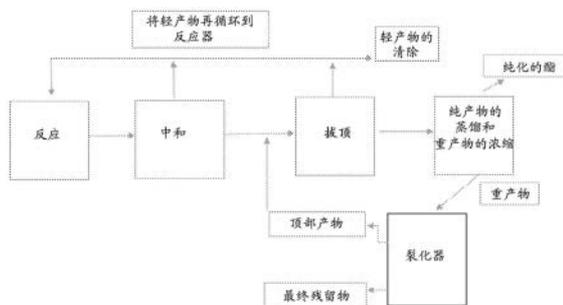
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

生产高纯度丙烯酸丁酯的改进的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过用丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯,所述反应通过硫酸催化。更具体地,本发明的主题是用于生产丙烯酸丁酯的改进的方法,其包含将在所述生产期间生成的重副产物收取的步骤,这导致在优化的能量条件下满足纯度和酸度的标准的产物的高产率。



1. 在作为催化剂的硫酸的存在下通过用丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯的工艺,其导致产生含有丙烯酸丁酯、残留的丙烯酸和残留的丁醇、硫酸氢丁酯、痕量的硫酸和得自副反应的杂质的粗反应混合物,所述工艺包含中和和用水洗涤的步骤,其导致产生不含酸性杂质的反应混合物,其特征在于使酸性杂质被洗涤的所述反应混合物经历至少以下步骤:

i) 在蒸馏塔中拔顶以获得:

-在顶部处,基本上由未反应的试剂构成的物流;

-在底部处,包含期望的酯和重副产物的物流;

ii) 使来自拔顶塔的底部物流经历精馏塔以分离出:

-在顶部处,纯化的丙烯酸丁酯;

-在底部处,含有重副产物的物流,其在膜蒸发器上浓缩或在尾塔中蒸馏以将存在的轻化合物再循环到精馏塔进料,并且以去除重副产物的最终残留物;

iii) 使来自所述精馏塔的底部物流经历热处理,所述热处理在蒸发器的出口处放置的裂化器中在不存在催化剂的情况下进行,以分离出:

-在顶部处,再循环到拔顶塔进料的可提质产物的物流;

-在底部处,送至处理厂的残留物。

2. 如权利要求1所述的工艺,其中所述酸性杂质是硫酸、硫酸氢丁酯、丙烯酸二聚体和残留的丙烯酸。

3. 如权利要求1和2中任一项所述的工艺,其中裂化在220℃至300℃的温度下进行,并且优选地在230℃至280℃之间的温度下进行。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的工艺,其中裂化在50 000Pa至300000Pa之间的压力下进行。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的工艺,其中裂化以连续模式进行。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的工艺,其中所述裂化器是管式反应器、夹套搅拌反应器或具有带有强制循环的外部加热回路的反应器。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的工艺,其中所获得的丙烯酸丁酯具有大于99.5%的纯度、小于500ppm的二丁基醚含量和小于400ppm的水含量。

生产高纯度丙烯酸丁酯的改进的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过用丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯,该反应通过硫酸催化。更具体地,其涉及生产丙烯酸丁酯的改进的工艺,其包含提质(upgrading)在该生产期间生成的重副产物的步骤,这导致在优化的能量条件下满足关于纯度和酸度的标准的产物的高生产率。

背景技术

[0002] 丙烯酸的酯化是平衡反应,其中在反应期间必须除去生成的水以将平衡向生产丙烯酸酯的方向移动。

[0003] 在通过丙烯酸直接酯化生产丙烯酸丁酯(一般地在作为催化剂的硫酸的存在下)中出现的问题最通常地与在反应步骤后对于获得高纯度的产物所必要的纯化步骤的复杂性相关,这损害工艺的生产率。

[0004] 该工业工艺,如在申请人的专利EP 609127中所描述,在于在硫酸的存在下用过量的丁醇将丙烯酸酯化。在反应结束时的反应混合物包含丙烯酸丁酯、残留的丙烯酸、硫酸氢丁酯、痕量的硫酸和得自副反应的各种杂质。然后使该反应混合物经历中和和用水洗涤的步骤,其目的是去除所谓的酸性杂质:残留的硫酸、硫酸氢丁酯和丙烯酸。使该混合物(不含酸性杂质)经历各种纯化步骤,这导致纯化的丙烯酸丁酯的收取。所述阶段之一,被称为拔顶(topping,去除轻馏分),特别地在于蒸馏丁醇和轻副产物。丁醇可以由此再循环到酯化反应。

[0005] 丙烯酸丁酯的纯化的最后阶段在于将含有所述酯的混合物(轻产物已经从中去除)送至最后一个蒸馏塔,丙烯酸丁酯从所述蒸馏塔的顶部处离开,重副产物从丙烯酸丁酯中被纯化,所述重副产物见于所述蒸馏塔的底部处并且随后在蒸发器中浓缩。

[0006] 在根据副反应产生的副产物中,可提及轻产物诸如乙酸丁酯、丙酸丁酯、二丁基醚、丙烯酸异丁酯或重产物诸如马来酸二丁酯。

[0007] 得自Michael加成反应的“重”化合物在丙烯酸丁酯生产单元中自发形成。这些寄生反应通过特别是在这些单元的蒸馏塔的底部中遭遇的高温而被促进。因此,丙烯酸、还未反应的丁醇或反应的水加成到丙烯酸丁酯的双键以主要形成:

[0008] -丙烯酰氧基丙酸丁酯(AA/ABU),其通过丙烯酸(AA)加成到丙烯酸丁酯(ABU);

[0009] -羟基丙酸丁酯(HPB),其通过水加成到丙烯酸丁酯;

[0010] -丁氧基丙酸丁酯(BPB),其通过丁醇加成到丙烯酸丁酯。

[0011] 多加成或混合化合物的形成也是可能的。

[0012] 重副产物的特性之一是其沸点在丙烯酸、丁醇和丙烯酸丁酯的沸点以上。由于其挥发性是低的,其积聚在最后一个蒸馏塔的底部处、在用于浓缩该残留物的蒸发器的底部处。

[0013] 蒸发器残留物,除了Michael衍生物和几个百分比的游离单体外,还含有高浓度的聚合抑制剂,其在纯化步骤期间积累,诸如游离形式的吩噻嗪或AA或ABU的加合物(adduct,

加成反应产物), 以及在介质中或多或少可溶的具有聚合物性质的重化合物。一般地, 该残留物通过焚烧去除, 这导致产率的显著的损失。

[0014] 对这些重副产物的提质提出了各种方案。

[0015] 文献CN1063678提出使用质子酸催化剂诸如硫酸或对甲苯磺酸处理在丙烯酸丁酯的合成期间形成的氧酯的方法。如在文件US 4293347中所描述, 还可以添加化合物诸如邻苯二甲酸盐(酯)。

[0016] 这些裂化方法的缺点是残留的产物是粘的并且包含固体。US 6617470提出使用芳基磺酸类作为催化剂, 诸如十二烷基磺酸, 这可以抑制在底部残留物中固体的形成。

[0017] 文献US2011/0230675提出当通过酸催化进行裂化时连续地加水, 以避免固体沉积物的形成。

[0018] 文献FR 2901272提出在裂化前进行蒸馏, 这限制了在装置中固体材料的沉积。

[0019] 申请人公司在其专利FR 2727964或在其申请PCT/FR2021/050825中描述了丙烯酸(AA)副产物和丙烯酸酯的混合物的热裂化, 视角在于其在丙烯酸酯生产厂中的再循环。其使用含有C-O-C键的烷氧基-丙酸衍生物(诸如3-乙氧基丙酸乙酯)的性质, 所述C-O-C键比衍生自丙烯酸的重副产物的C-C键更难断裂。

[0020] 申请人公司在其申请FR2101402中描述了工艺图, 所述工艺图组合了侧线馏分抽出塔(side draw column)、热裂化器或热以及催化裂化器和倾析器以及用于处理从裂化器中获得的产物的洗涤系统, 所述裂化器用于合成丙烯酸酯(诸如2-乙基己基丙烯酸酯)。该组合是必要的, 在这些由酸性树脂催化的工艺中, 所谓的酸性杂质首先在纯化部分之前的中和操作期间没有被去除并且其次也会在裂化期间生成。在没有侧线馏分抽出塔-倾析器的组合(见实施例2)的情况下, 不可能获得符合规格的纯化的2-乙基己基丙烯酸酯。

[0021] 然而, 在文献FR2101402中所设想的工艺图的转位, 对于丙烯酸丁酯的合成, 会导致得自裂化的可提质材料的损失, 诸如丙烯酸, 以及尤其是会部分地溶解在水中的丁醇, 当在倾析器中洗涤裂化器顶部产物时。

[0022] 文献JP 2015/140336描述了通过在作为催化剂的酸的存在下用丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯的工艺, 其导致产生含有丙烯酸丁酯、丙烯酸、残留的丁醇和杂质的粗反应混合物。

[0023] 文献FR 3032198描述了通过酯交换随后通过蒸馏的纯化步骤来制备烷基(甲基)丙烯酸酯的工艺。

[0024] 最后, 文献CN102173990提出向裂化器进料添加铜盐以促进最终裂化残留物的后续处理。

[0025] 因此, 仍有需要改进生产丙烯酸丁酯的已知工艺, 以获得尽可能多的可提质产物: 丙烯酸、丁醇和丙烯酸丁酯, 同时避免固体形成的问题。此外, 期望限制在导致纯化的丙烯酸丁酯的生产的纯化步骤中可为难以分离的副产物的形成。这些净化步骤是通过蒸馏进行的。表1, 其比较了在反应中形成的轻副产物在大气压下的沸腾温度, 使得可识别在该裂化期间绝对需要限制其形成的杂质。

[0026] [表1]

	沸腾温度(°C)
[0027]	形成的副产物
	乙酸丁酯
	二丁基醚
	丙酸丁酯
	丙烯酸异丁酯
[0028]	试剂及产品
	丙烯酸丁酯
	丙烯酸
	丁醇

[0029] 现在已经发现,在生产高纯度丙烯酸丁酯的工艺中,在不存在催化剂的情况下实现热裂化使得可在以高产率转化Michael加合物,在装置中没有固体沉积物,同时限制特别是二丁基醚的形成。

发明内容

[0030] 本发明描述了热处理,其使得可提质在如在专利EP 609127中针对反应部分所描述的生产丙烯酸丁酯的工艺中的Michael加合物。

[0031] 其还通过关联反应器来完成在此专利中描述的纯化方案,并且指示在该工艺中从裂化获得的顶部产物的再循环,所述反应器用于对在丙烯酸丁酯纯化塔的底部处放置的蒸发器的底部的清除产物进行热裂化。

[0032] 其基于两个假设:

[0033] -是吩噻嗪和酸催化剂之间的相互作用主要地对在该裂化反应期间焦炭的形成负责,以及

[0034] -当在催化剂的存在下进行裂化时,二丁基醚的量增加,这加剧丁醇脱水反应。

[0035] 本发明涉及在作为催化剂的硫酸的存在下通过用过量的丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯的工艺,其导致产生含有丙烯酸丁酯、残留的丙烯酸和残留的丁醇、硫酸氢丁酯、痕量的硫酸和得自副反应的杂质的粗反应混合物,所述工艺包含中和和用水洗涤的步骤,其导致产生不含所谓的酸性杂质的反应混合物,其特征在于使酸性杂质被洗涤的所述反应混合物经历至少以下步骤i), ii) 和iii):

[0036] i) 在蒸馏塔中拔顶以获得:

[0037] -在顶部处,基本上由未反应的试剂构成的物流;

[0038] -在底部处,包含期望的酯和重副产物的物流;

[0039] ii) 使来自拔顶塔的底部物流经历精馏塔以分离出:

- [0040] -在顶部处,纯化的期望的酯;
- [0041] -在底部处,含有重副产物的物流,其在膜蒸发器上浓缩或在尾塔中蒸馏以将存在的轻化合物再循环到精馏塔,并且以去除重副产物的最终残留物;
- [0042] iii) 使来自所述精馏塔的底部物流经历热处理,所述热处理在蒸发器的出口处放置的裂化器中在不存在催化剂的情况下进行,以分离:
- [0043] -在顶部处,再循环到拔顶塔进料的可提质产物的物流;
- [0044] -在底部处,送至处理厂的残留物。
- [0045] 本发明使得可克服现有技术的缺点。更特别地,其提供了用于获得高纯度丙烯酸丁酯的工艺,所述高纯度丙烯酸丁酯具有作为规格大于99.5%的酯纯度、小于500ppm的二丁基醚含量、以及最后小于400ppm的水含量,并入热工艺以将Michael加合物裂化为反应物(丙烯酸和醇)并且裂化为成品,由此通过限制待去除的残留物的量来提高所述工艺的生产率。
- [0046] 通过参考所附图1,阅读接下来的具体描述,本发明的其他特性和优点将变得更加明显。
- [0047] [图1]:根据本发明的合成丙烯酸丁酯的的工艺的整体图,并入热裂化步骤。

具体实施方式

- [0048] 本发明涉及在作为催化剂的硫酸的存在下,通过用过量的丁醇将丙烯酸直接酯化来生产丙烯酸丁酯的工艺,其导致产生含有丙烯酸丁酯、残留的丙烯酸和残留的丁醇、硫酸氢丁酯、痕量的硫酸和得自副反应的杂质的粗反应混合物,
- [0049] 根据各种实施,所述工艺包含以下特征,在适当的情况下相组合。
- [0050] 在酯化步骤之后,根据本发明的工艺包含中和和用水洗涤的步骤,其导致产生不含所谓酸性杂质的反应混合物。
- [0051] 酸性杂质一般地包括硫酸、硫酸氢丁酯、丙烯酸二聚体和残留的丙烯酸。
- [0052] 根据一个实施方式,酯化步骤随后是向所述粗反应混合物中添加碱以中和所述丙烯酸、硫酸氢丁酯和存在于其中的痕量的硫酸,所得的盐进入到所述混合物的水相中,将得自该中和的有机相和水相分离并且从所述有机相中收取期望的丙烯酸丁酯。
- [0053] 丙烯酸丁酯收取阶段也以常规的方式进行,其通过在提取(萃取)柱中用水洗涤得自第一次中和后的相分离的有机相。
- [0054] 典型地,使如以上所描述的酸性杂质被洗涤的反应混合物经历至少以下步骤i)、ii)和iii):
- [0055] i) 在蒸馏塔中拔顶以获得:
- [0056] -在顶部处,基本上由未反应的试剂构成的物流;
- [0057] -在底部处,包含期望的酯和重副产物的物流;
- [0058] ii) 使来自拔顶塔的底部物流经历精馏塔以分离出:
- [0059] -在顶部处,纯化的期望的酯;
- [0060] -在底部处,含有重副产物的物流,其在膜蒸发器上浓缩或在尾塔中蒸馏以将存在的轻化合物再循环到所述精馏塔,并且以去除重副产物的最终残留物;
- [0061] iii) 使来自所述精馏塔的底部物流经历热处理,所述热处理在蒸发器的出口处放

置的裂化器中在不存在催化剂的情况下进行,以分离出:

[0062] -在顶部处,单独地再循环到拔顶塔进料的可提质产物的物流;

[0063] -在底部处,送至处理厂的残留物。

[0064] 根据一个实施方式,热裂化器放置在纯化塔的底部处,使得可在其顶部处获得丙烯酸丁酯并且在底部处获得重产物,其会首先在蒸发器上浓缩。使用该浓缩的物流以对所述热裂化器进料。任选地,在这不损害所述裂化器的运行的情况下,可以实现进料流的在先处理,诸如如在专利FR2901272中所描述的蒸馏。可提质产物的物流被再循环到所述部分的进料,这允许将所述醇再循环到所述反应中。裂化器底部残留物被送到处理厂。

[0065] 在该发明中,Michael加合物的分解可以以连续、半连续或分批模式进行。所述连续模式是优选的,因为其对应于该酯化工艺的优选的运行。可使用管式反应器、夹套搅拌反应器或具有带有强制循环的外部加热回路的反应器。通过裂化反应生成的可提质化合物在所述反应器顶部处或在所述反应器顶端上的蒸馏塔的顶部处冷凝蒸汽之后收集。

[0066] 在所述反应器上的压力和反应温度是相关联的使得反应物,诸如丙烯酸、丁醇或最终产物通过蒸发去除,而丁氧基丙酸丁酯(BPB),作为在裂化器进料中存在的主要化合物(>70重量%),保持在反应介质中。

[0067] 根据一个实施方式,所述分解反应在220°C至300°C的温度范围内进行并且更尤其是在230°C至280°C之间的温度范围内进行。

[0068] 根据一个实施方式,在所述反应器上的压力维持在50 000Pa至300 000Pa之间。

[0069] 根据一个实施方式,在在作为聚合抑制剂的吩噻嗪的存在下生产丙烯酸丁酯的情况下裂化器原料的质量组成(成分)如下:

[0070] -丁醇<0.1%

[0071] -丙烯酸丁酯(5-10%)

[0072] -羟基丙酸丁酯(HPB):1-3%

[0073] -丁氧基丙酸丁酯(BPB)70-80%

[0074] -丙烯酰氧基丙酸丁酯(AA/ABU)4-6%

[0075] -马来酸二丁酯:2-5%

[0076] -吩噻嗪:1-3%。

[0077] 有利地,所述热处理在不存在催化剂的情况下进行。

[0078] 基于相对于在所述反应器中液相的体积的进料流量(kg/h),在所述裂化器中的停留时间优选地在0.5至20小时之间选择,以及尤其是在7和15小时之间选择。

[0079] 参照代表本发明的优选模式的图1,拔顶部分包含具有等同于10和30个理论塔盘、优选地10至15个理论级的蒸馏塔。用于所述塔的插入物可为阀塔盘或穿孔堰塔盘,横流塔盘诸如双流塔盘(Dual Flow Trays)、波纹塔盘(Ripple Trays)、涡轮网格壳(Turbo Grid Shells),或规整填料,例如结构化填料诸如来自Sulzer的Mellapack 250X。

[0080] 拔顶塔在该塔的上部三分之一中进料,优选地在从所述塔的顶部起的3至10个理论塔盘之间进料。所述塔的顶部物流基本上包含未反应的试剂。该可提质的物流被再循环到所述反应中。

[0081] 以在4/1至1/1之间,优选地3/1的回流比(返回至所述塔的冷凝的液体的流量/再循环到所述反应的流量)来运行所述塔。有利地,将从50至5000ppm的聚合抑制剂引入到根

据本发明的工艺的纯化系统中。

[0082] 作为可以使用的聚合抑制剂可提及例如吩噻嗪 (PTZ)、氢醌 (HQ)、氢醌单甲基醚 (HQME)、二叔丁基对甲酚 (BHT)、对苯二胺、TEMPO (2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基)、二叔丁基邻苯二酚或TEMPO的衍生物,诸如OH-TEMPO,单独或作为其以任何比例的混合物,以可在50ppm和5000ppm之间的在反应介质中的含量,任选地在贫空气的存在下,但一般地在150ppm和1000ppm之间的含量。聚合抑制剂可以在不同的位置添加,随着试剂的引入或在蒸馏塔的顶部处。

[0083] 为使所述抑制剂更有效,适宜在所述塔的底部处注入氧气、空气或具有7% O₂的所谓的贫空气。优选地,所注入的氧气的量对应于相对于所述塔中有机蒸气的量的0.2%至0.5%的含量。

[0084] 所述塔可以在真空下运行以最小化所述塔内热敏性化合物的热暴露。有利地,拔顶塔在1000Pa至30 000Pa范围的真空下运行。

[0085] 底部物流优选地对所述塔进料,使得可在所述塔的底部处在理论塔盘6至9个之间获得纯化的酯。

[0086] 纯产物蒸馏塔包含等同于2和15个理论塔盘,优选地6至12个理论级。用于所述塔的插入物可为阀塔盘或穿孔堰塔盘,横流塔盘诸如双流塔盘 (Dual Flow Trays)、波纹塔盘 (Ripple Trays)、涡轮网格壳 (Turbo Grid Shells),或规整填料,例如结构化填料诸如来自Sulzer的Mellapak 250X。

[0087] 所述塔的顶部物流由高纯度丙烯酸丁酯组成,所述高纯度丙烯酸丁酯具有作为规格大于99.5%的酯纯度、小于500ppm的二丁基醚含量、以及最后小于400ppm的水含量。

[0088] 以在1/8至1/1之间,优选地1/4的回流比 (返回至所述塔的冷凝的液体的流量/纯产物的流量) 来运行所述塔。像拔顶塔一样,该塔是被稳定化的以及在所述塔的底部处注入空气或贫空气 (7% O₂)。所述塔可以在真空下运行以最小化所述塔内热敏性化合物的热暴露。有利地,纯产物塔在从1000帕斯卡至20000帕斯卡范围的真空下运行。

[0089] 有利地,运行温度在50°C和160°C之间。

[0090] 底部物流浓缩在带有刮膜的蒸发器 (未示出) 上,使得将该精馏塔的底部处的丙烯酸丁酯收取并返回至精馏塔进料并且向作为本发明的主题的裂化器进料上述的底部物。将该残留物进料至包含外部交换器的强制再循环反应器。所述介质的反应温度在220°C和300°C之间,优选地230°C至280°C。该反应器中的压力维持在50kPa和300kPa之间。底部产物构成最终的残留物并被送到适宜的通道。将在20°C至30°C的温度下冷凝的顶部产物送到拔顶塔的入口。将空气或贫空气注入到该反应器中是不必要的,因为来自所述蒸发器的底部产物包含在所述工艺中使用的所有稳定剂。

[0091] 以下实施例说明本发明但不限制其范围。

[0092] 实验部分

[0093] 在实施例中,百分比按重量计表示,除非另有说明,并使用以下缩写:

[0094] AA: 丙烯酸

[0095] ABU: 丙烯酸丁酯

[0096] BuOH: 丁醇

[0097] BPB: 丁氧基丙酸丁酯

[0098] DBE:二丁基醚

[0099] 实施例1根据专利FR290172的催化裂化工艺

[0100] 使用具有92cm³的可用容量的玻璃热虹吸锅炉。

[0101] 所述锅炉从ABU重产物容器连续地进料,所述ABU重产物先前通过配备有背压阀的隔膜泵蒸馏。进料物流在室温下送至所述锅炉以及压力维持在大气压下。进料流量通过连续测量初始混合物的质量来调节。所述锅炉通过3个加热圈加热。10mm直径的热阱测量反应介质中的温度。调节加热功率,使得在锅炉中具有期望的温度。离开所述裂化器的蒸汽被引导到水冷冷凝器并且蒸馏物被引导到大气压收取罐。

[0102] 对于包含70.5% BPB、由4.3%硫酸催化的10.7% ABU的组合物、30min的停留时间、在所述裂化器中171℃的温度,在来自所述裂化器的顶部产物中的二丁基醚含量为8%。所述反应器是干净的。

[0103] 实施例2催化裂化工艺

[0104] 使用具有40l的体积的强制再循环锅炉,通过隔膜泵将放置在天平上的ABU重产物连续地对所述强制循环锅炉进料。进料流量通过放置在进料管线上的质量流量计测量并且也可以通过随着时间的推移由天平显示的质量变化来测量。所述操作是在大气压下进行的。连续地测量反应介质的温度和在所述交换器的入口和出口处的温度。将热能带给交换器的传热流体来自油锅炉。加热功率已经固定,使得具有65%蒸发流量。

[0105] 在以下运行条件下:在进料中对甲苯磺酸的质量含量:1.5%;大气P;油锅炉温度:200℃,以反应回路/进料流量之比表示的10h的停留时间,蒸馏物含量为65%并且后者包含1.4%二丁基醚。此外,底部产物样品包含固体颗粒。

[0106] 实施例3根据本发明的热裂化工艺

[0107] 使用具有40l的体积的强制再循环锅炉,通过隔膜泵将放置在天平上的ABU重产物连续地对所述强制循环锅炉进料。进料流量通过放置在进料管线上的质量流量计测量并且也可以通过随着时间的推移由天平显示的在质量方面的变化来测量。所述操作在被调整为使得不蒸发丁氧基丙酸丁酯的压力下进行。连续地测量反应介质的温度和在所述交换器的入口和出口处的温度。将热能带给交换器的传热流体来自油锅炉。固定加热功率以保持测试温度固定。

[0108] ABU重产物预先在真空下蒸馏并且含有约2000ppm的吩噻嗪。

[0109] 下表2展示所获得的结果:

[0110] [表2]

测试	1	2	3	4
T反应器(°C)	230	235	240	245
时间(h)	10	10	10	10
蒸发率(%)	41	43	47	50
%DBE(ppm)	2300	1356	1202	1050

[0112] 在这些运行条件下,二丁基醚的含量远低于实施例1和2中所述的那些。底部产物是透明的。

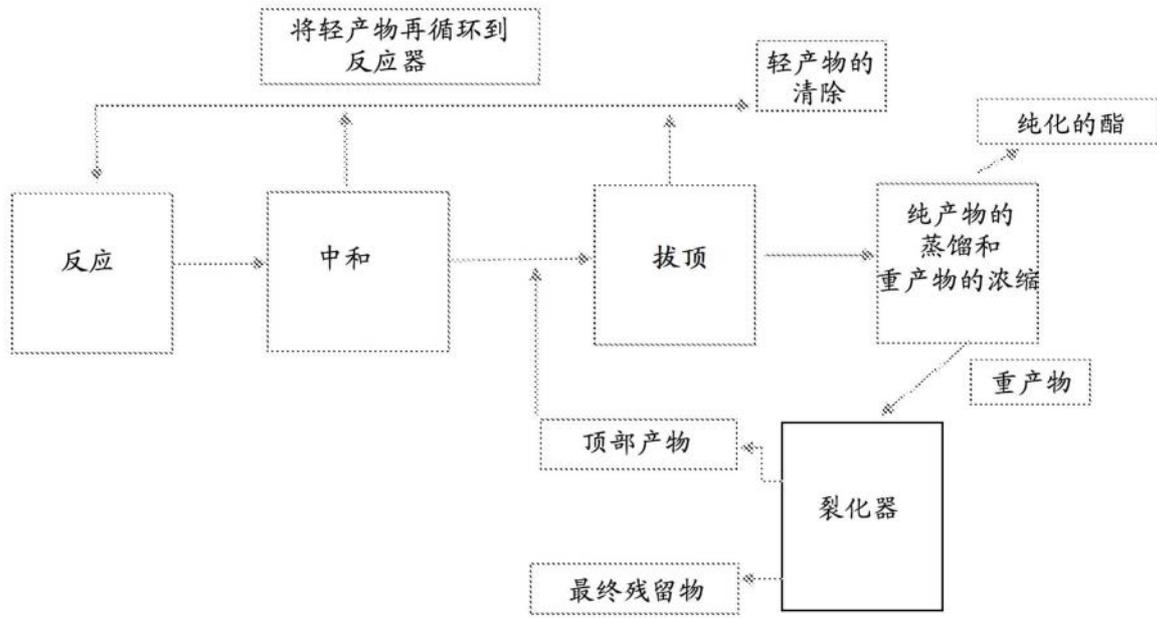


图1