

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201891407** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.01.31

(22) Дата подачи заявки
2016.11.28

(51) Int. Cl. *C07C 67/04* (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 67/62 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

**(54) ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕННАСЫЩЕННЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

(31) 10 2015 121 860.7; 62/267,331

(32) 2015.12.15

(33) DE; US

(86) PCT/EP2016/079025

(87) WO 2017/102297 2017.06.22

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Хорстманн Катарина, Хехлер Клаус,
Грацквич Грегор, Шалль Бернд (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ непрерывного получения трет-бутилового эфира этиленнасыщенной карбоновой кислоты, включающий следующие этапы: а) реакцию этиленнасыщенной карбоновой кислоты с изобутиленом в присутствии кислотного катализатора с получением этерификационной смеси; б) удаление кислотного катализатора; в) удаление компонентов с низкой температурой кипения и д) подачу жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, в дистиллятор, где ее подвергают очистке путем дистилляции, при этом: d1) в дистилляторе происходит разделение жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, на газообразный верхний продукт, содержащий трет-бутиловый эфир, и жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту; d2) происходит, по меньшей мере, частичная конденсация газообразного верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир, и, по меньшей мере, частичная рециркуляция конденсата в дистиллятор в качестве обратного потока; d3) происходит, по меньшей мере, частичная рециркуляция жидкого нижнего продукта, содержащего карбоновую кислоту, на этап а); d4) жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту, отводят и подают в нагревательное устройство; из нагревательного устройства отводят перегретый жидкий поток рециркуляции, который спускается в дистиллятор; и d5) по меньшей мере, в верхней части дистиллятора происходит нагревание его стенок, контактирующих с паром, по меньшей мере, в некоторых точках, и/или такие стенки, по меньшей мере, в некоторых точках имеют теплоизоляцию. В ходе осуществления способа сепарация трет-бутилового эфира от непрореагировавшей карбоновой кислоты происходит при особенно низком уровне сопутствующей полимеризации трет-бутилового эфира и карбоновой кислоты.

A1

201891407

201891407

A1

Получение трет-бутиловых эфиров этилен-ненасыщенных карбоновых кислот

Настоящее изобретение относится к способу непрерывного получения трет-бутилового эфира этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты путем реакции карбоновой кислоты с изобутиеном.

Трет-бутиловые эфиры этилен-ненасыщенных карбоновых кислот могут применяться различным образом. Трет-бутил(мет)акрилаты, например, являются важными исходными материалами для получения полимеров, которые используют, помимо прочего, в качестве компонента красок, адгезивных средств или лакокрасочных смол. Трет-бутиловые эфиры такого типа получают, как правило, путем кислотно-катализируемого добавления карбоновой кислоты в изобутиен (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], том 8, 1952, стр. 534; US 3,031,495 и US 3,082,246). Применяемыми катализаторами являются кислоты, которые являются растворимыми в реакционной смеси, например, минеральные кислоты или алкил- или арилсульфокислоты (DE-A-12 49 857, US 3,087,962, US 3,088,969), или нерастворимые катализаторы, такие как кислотные ионообменные смолы (US 3,037,052, US 3,031,495, DE-A-31 05 399, EP-A-268 999).

В документе WO 02/10109 A1 описан способ непрерывного получения трет-бутилового эфира алифатической C₁-C₄ карбоновой кислоты путем реакции карбоновой кислоты с изобутиеном в жидкой фазе в присутствии кислотного катализатора в реакторе, при этом выделение эфира осуществляется путем дистилляции из реакционной смеси, полученной после удаления непрореагировавшего изобутиена и компонентов с низкой температурой кипения.

В документе WO 02/10110 A2 описан способ получения трет-алкил(мет)акрилата путем реакции (мет)акриловой кислоты с олефином в гомогенной фазе в присутствии кислотного катализатора, при этом выделение трет-алкил(мет)акрилата осуществляется путем дистилляции из реакционной смеси, полученной после удаления непрореагировавшего изобутиена и компонентов с низкой температурой кипения.

Этилен-ненасыщенные карбоновые кислоты и их сложные эфиры могут проявлять сильную склонность к полимеризации, в частности, при повышенных температурах. Эти соединения зачастую подвергают воздействию высоких температур, в частности, в ходе процесса дистилляции, что может повлечь за собой нежелательную полимеризацию. Вследствие такой полимеризации происходит загрязнение устройства, засорение трубопроводов и насосов, и накопление отложений на тарелках колонны и поверхностях теплообменного устройства. Очистка установок является процессом, требующим больших затрат труда и средств, а также наносящим вред окружающей среде, кроме того, из-за необходимости проведения очистки снижается коэффициент использования мощности предприятия. В дополнение, неконтролируемая радикальная полимеризация является риском возникновения угрозы производственной безопасности.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставление способа непрерывного получения трет-бутилового эфира этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты, при котором происходит сепарация трет-бутилового эфира от непрореагировавшей карбоновой кислоты, и при этом, по возможности, не происходит полимеризация трет-бутилового эфира и карбоновой кислоты.

В документе WO 2011/110257 A2 описан способ получения соединения, готового к полимеризации, такого как (мет)акриловая кислота, из жидкой композиции путем дистилляции в дистилляторе, при этом в нижней части дистиллятора происходит отвод потока рециркуляции, который в виде перегретого, жидкого потока рециркуляции подают в дистиллятор. В этом способе осуществляют сепарацию указанного соединения, готового к полимеризации, например, от растворителей.

В документе WO 2011/110257 A2 не описано отделение этилен-ненасыщенного эфира от непрореагировавшей этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты. Такая дистилляционная сепарация двух готовых к полимеризации соединений является более сложным процессом, так как во всем дистилляторе необходимо обеспечивать достаточное подавление полимеризации композиций, полученных в ходе сепарации. Кроме того, по сравнению с низшими сложными эфирами трет-бутиловые эфиры имеют относительно высокую температуру

кипения, что является фактором, повышающим тепловую нагрузку в ходе дистилляции.

В документе DE 10 2008 002 923 A1 описан способ получения третичных алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты из (мет)акриловой кислоты и олефина, при котором осуществляют (дистилляционное) отделение эфира от (мет)акриловой кислоты со стабилизацией с использованием соединения N-оксида.

В документе DE 195 392 95 A1 описан способ непрерывной дистилляционной сепарации жидких смесей, основным компонентом которых является (мет)акриловая кислота, в дистилляторе. Осуществляют отвод подпотока жидкости, подаваемой в дистиллятор, и такой подпоток подают в дистиллятор в перегретом виде. Производят отвод очищенной (мет)акриловой кислоты через верхнюю часть дистиллятора.

Варианты применения сополимеров трет-бутил(мет)акрилата включают производство лакокрасочных препаративных форм, отверждение которых происходит за счет образования поперечных связей, и которые используют, например, в качестве автомобильных красок или красок для авторемонтной покраски. Для такого применения желательно, чтобы содержание в них кислот было низким.

Цель настоящего изобретения достигается с помощью способа непрерывного получения трет-бутилового эфира этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты, включающего следующие этапы:

- a) реакцию этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты с изобутиеном в присутствии кислотного катализатора с получением этерификационной смеси;
- b) удаление кислотного катализатора;
- c) удаление компонентов с низкой температурой кипения; и
- d) подачу жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, в дистиллятор, где ее подвергают очистке путем дистилляции, при этом:
 - d1) в дистилляторе происходит разделение жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, на газообразный верхний продукт, содержащий

трет-бутиловый эфир, и жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту;

- d2) происходит, по меньшей мере, частичная конденсация газообразного верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир, и, по меньшей мере, частичная рециркуляция конденсата в дистиллятор в качестве обратного потока;
- d3) происходит, по меньшей мере, частичная рециркуляция жидкого нижнего продукта, содержащего карбоновую кислоту, на этап а);
- d4) жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту, отводят и подают в нагревательное устройство; из нагревательного устройства отводят перегретый жидкий поток рециркуляции, который спускается в дистиллятор; и
- d5) по меньшей мере, в верхней части дистиллятора происходит нагревание его стенок, контактирующих с паром, по меньшей мере, в некоторых точках, и/или такие стенки, по меньшей мере, в некоторых точках имеют теплоизоляцию.

Под термином «нижний продукт» подразумевается жидкий продукт, который отводят в нижней части дистиллятора, например, жидкая фаза, которую отводят через самую нижнюю часть дистиллятора, или отвод которой осуществляют из одной – трех тарелок, расположенных непосредственно над указанной точкой. Под термином «верхний продукт» подразумевается газообразный или жидкий продукт, который отводят в верхней части дистиллятора, например, жидкая фаза, которую отводят через самую верхнюю часть дистиллятора, или отвод которой осуществляют из одной – трех тарелок, расположенных непосредственно под верхней частью.

В ходе нагревания и рециркуляции удаленного жидкого нижнего продукта в соответствии с изобретением, во всей линии, идущей от нагревателя и к нагревателю, предотвращается образование свободного газопарового пространства. Соответственно, в значительной степени предотвращается образование газовых фаз, которые могут конденсироваться в линии и образовывать нестабильные жидкие фазы, подверженные полимеризации.

В соответствии со способом по изобретению, по меньшей мере, в верхней части дистиллятора стенки, контактирующие с паром, по меньшей мере, в некоторых точках имеют теплоизоляцию и/или, по меньшей мере, в некоторых точках, происходит нагревание его стенок. В результате этого, температура стенок в этой области предпочтительно сохраняется выше точки конденсации трет-бутилового эфира. Таким образом предотвращается конденсация пара на стенках, в результате которой может происходить образование нестабильных жидких фаз, подверженных полимеризации.

Термин «верхняя часть дистиллятора» относится к области, свободной от внутренних компонентов, которая расположена выше самой верхней тарелки или выше самого верхнего слоя насадки. Она, как правило, сформирована куполообразным корпусом (колпаком, например, выпуклой или тороидально-сферической формы), который образует элемент, закрывающий дистиллятор сверху.

Термин «точка конденсации» какого-либо соединения относится к температуре, при которой при определенном давлении происходит конденсация этого соединения, т.е. соединение переходит из газообразного состояния в жидкое.

В ходе этерификации происходит реакция этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты с изобутоном в присутствии кислотного катализатора с получением этерификационной смеси. Этилен-ненасыщенную карбоновую кислоту предпочтительно выбирают из акриловой, метакриловой, диметакриловой, этакриловой, аллилуксусной, винилуксусной и винилпропионовой кислоты. В предпочтительном варианте осуществления изобретения карбоновая кислота представляет собой акриловую или метакриловую кислоту, особенно предпочтительной является метакриловая кислота.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения содержание уксусной кислоты в этилен-ненасыщенной карбоновой кислоте составляет менее 300 ч./млн., более предпочтительно менее 100 ч./млн., особенно предпочтительно менее 20 ч./млн., а содержание пропионовой кислоты составляет менее 300 ч./млн., более предпочтительно менее 200 ч./млн., особенно предпочтительно менее 130 ч./млн.. Так как удаление уксусной и пропионовой кислоты из трет-

бутилового эфира на дальнейших этапах способа потребует больших затрат и усилий, то, если целью является получение этилен-ненасыщенного трет-бутилового эфира с определенным содержанием уксусной и/или пропионовой кислоты, предпочтительно использовать этилен-ненасыщенную карбоновую кислоту с контролируемым содержанием уксусной и/или пропионовой кислоты. Содержание уксусной и пропионовой кислоты обычно определяют путем газовой хроматографии.

Этерификацию, как правило, осуществляют в жидкой фазе, при отсутствии растворителя. Поэтому применяют катализаторы, которые являются, по меньшей мере, частично растворимыми в реакционной смеси. Соответствующими катализаторами являются сильные неорганический или органические кислоты. Сильными неорганическими кислотами являются, например, минеральные кислоты, такие как серная кислота, фосфорная кислота и полифосфорная кислота, предпочтительно серная кислота. Сильными органическими кислотами являются, например, сульфоновые кислоты, такие как п-толуол-, бензол-, додецилбензол- и метансульфоновая кислота, предпочтительно п-толуолсульфоновая и метансульфоновая кислота. Неорганические катализаторы, в частности, являются лишь частично растворимыми в реакционной смеси в начале реакции. В ходе реакции растворимость катализатора повышается (в основном, из-за образования неполного эфира катализатора, например, моноэфира серной кислоты). Следовательно, по меньшей мере, в последней секции катализатор, как правило, присутствует в виде раствора в реакционной смеси.

Концентрация катализатора в этерификационной смеси составляет, как правило, 0,1 % - 10 мас.%, предпочтительно 0,5 % - 5 мас.%, из расчета на общее количество этерификационной смеси.

Реакцию этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты с изобутиеном в присутствии кислотного катализатора предпочтительно осуществляют в обычных реакционных емкостях или в колоннах (DE-A-11 28 428). Соответствующий реактор описан, например, в публикации WO 02/10109 A1.

Предпочтительно, реакцию осуществляют в реакторе, который, в частности, представляет собой цилиндрический реактор. Реактор разделен на

несколько секций сепарации, предпочтительно на 3, 4 или 5 секций сепарации. Секции разделены между собой перегородками, которые проходят под прямым углом к продольной оси реактора. Каждая из этих перегородок имеет, по меньшей мере, одно отверстие для того, чтобы реакционная смесь могла проходить из одной секции реактора в следующую. Количество отверстий в перегородке определяется размером реактора. Предпочтительно, в перегородках имеется лишь одно отверстие, которое, в частности, может быть расположено в середине перегородки. Общая площадь отверстий в перегородке составляет приблизительно 1/2000 - 1/500 от площади поперечного сечения реактора.

Секции реактора могут иметь одинаковый или различный объем. Предпочтительно, объем первой секции реактора больше объема остальных секций. В случае если реактор имеет четыре секции, было обнаружено, что предпочтительными являются следующие соотношения отдельных секций в общем объеме реактора:

Реакторная секция 1:	25% - 50%
Реакторная секция 2:	10% - 25%
Реакторная секция 3:	10% - 25%
Реакторная секция 4:	25% - 50%

Предпочтительно, секции реактора могут быть оборудованы внутренними элементами, улучшающими смешивание реакционного объема. Такими подходящими внутренними элементами являются статические смешивающие элементы и аналогичные внутренние устройства, такие как решетки, распределительные или ситчатые тарелки. Особенно предпочтительно, если внутренние элементы такого типа находятся в первой секции реактора, а затем – в верхней половине реактора.

Карбоновую кислоту подают в первую секцию реактора, в частности, в зону у основания реактора, в жидком виде. Подача кислоты может осуществляться напрямую, например, с помощью погружной трубы, однако предпочтительно, если ее осуществляют с помощью устройства, которое обеспечивает равномерное распределение и смешивание сырья. Устройства такого типа, например, распределительные тарелки, перфорированные пластины и трубы, форсунки и т.д., известны специалистам в данной области. Карбоновую

кислоту предпочтительно подают через форсунку, в результате чего происходит смешивание газа и жидкости и смешивание содержимого реактора. Предпочтительно, форсунка расположена у основания реактора. Специалистам известны подходящие типы форсунок (струйная форсунка, смесительная форсунка, двухфазная форсунка, и т.д.), которые также описаны, например, в Ульманновской энциклопедии промышленной химии (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), т. В4, 5-е изд., 1992, стр. 280. В частности, когда используют форсунку такого типа, поток в первых двух реакторных секциях является турбулентным, а в секциях, расположенных далее – ламинарным. Таким образом, в последовательных реакционных секциях обеспечиваются различные характеристики потока, например, поток может быть турбулентным, с высоким уровнем обратного смешивания, как в смесительном баке, или ламинарным с низким уровнем обратного смешивания, как в трубчатом реакторе, с помощью этого обеспечивается возможность особенно предпочтительной конфигурации соответствующей реакционной секции.

Катализатор подают в виде смеси с карбоновой кислотой, при этом можно использовать свежий катализатор или регенерированный катализатор или их смесь.

Было обнаружено, что предпочтительно, если в реактор осуществляют подачу, по меньшей мере, части жидкой фазы с высокой температурой кипения, полученной на этапе удаления катализатора, описанном ниже, и/или, по меньшей мере, части нижнего продукта, полученного в результате дистилляционной очистки. Таким образом, осуществляют рециркуляцию большей части кислотного катализатора и непрореагировавшей карбоновой кислоты.

Подача изобутена может осуществляться в жидкой и/или газообразной форме. Подачу изобутена предпочтительно осуществляют через трубу круглого сечения, которая имеет множество выходных отверстий.

Часть реакционной смеси может отводиться из первой и/или второй секции реактора и рециркулироваться обратно в соответствующую секцию. Этим обеспечивается повышенная эффективность смешивания реакционной смеси. Соответственно, осуществляется рециркуляция подпотока через вышеуказанную

смесительную форсунку в первую секцию реактора и/или через еще одну форсунку в районе отверстия в перегородке во вторую секцию реактора. Такая еще одна форсунка может представлять собой форсунку любых типов, указанных выше для смесительной форсунки. Предпочтительно используют коническую форсунку. Такая форсунка предпочтительно располагается таким образом, чтобы ее выходное отверстие находилось приблизительно на уровне перегородки, отделяющей первую секцию от второй. Для контроля температуры (в замкнутом контуре) определенный подпоток, который отводят из секции, может проходить через теплообменник.

Полученную этерификационную смесь отводят через верхнюю часть реактора и подают на дальнейшую переработку. Непрореагировавший газообразный изобутен собирается в верхней части реактора. Предпочтительно, осуществляют конденсацию способных конденсироваться органических соединений, таких как непрореагировавшая карбоновая кислота, и их отделение от газового потока, содержащего изобутен, который отводят через верхнюю часть реактора, таким образом, из них удаляют газы, инертные при этерификации, такие как воздух и бутан. Происходит частичное растворение непрореагировавшего изобутена в компонентах, которые были выделены путем конденсации. Затем сконденсировавшиеся органические соединения в жидком виде подают в первую секцию реактора, например, через смесительную форсунку.

В целом, температура этерификации находится в диапазоне приблизительно 10 - 40°C. Предпочтительно, температура этерификации регулируют таким образом, чтобы самая высокая температура была в первой секции реактора. Предпочтительно, температура в первой секции реактора находится в диапазоне приблизительно 30 - 40°C. Температура во второй секции ниже, предпочтительно приблизительно 5 - 15°C. Температура в секциях, расположенных далее, после второй секции может быть такой же или может быть ниже. Как правило, в них температура не превышает температуру во второй секции, предпочтительно в них температура ниже, в частности, она может быть приблизительно на 3 - 10°C ниже. Температура в четвертой секции, как правило, такая же, как температура в третьей секции, или приблизительно на 1 - 5°C ниже.

Температура в последней секции реактора предпочтительно находится в диапазоне 10 - 25 °С.

Распределение температур в реакторе с 4 секциями предпочтительно следующее:

1-ая секция: 33 - 38°С

2-ая секция: 23 - 28°С

3-я секция: 15 - 22°С

4-ая секция: 15 - 22°С

Температура в 3 и 4 секциях может быть одинаковой или различной.

Так как добавление карбоновых кислот в изобутен происходит с выделением теплоты, необходимо регулировать температуру реакции путем удаления тепла реакции, в частности, в первых двух секциях реактора. В частности, это может осуществляться с помощью теплообменных устройств, которые могут иметь конфигурацию внешнего или внутреннего теплообменника. Также может осуществляться охлаждение стенок реактора. Было обнаружено, что предпочтительно осуществлять регулирование температуры в первых двух секциях реактора с помощью внешних теплообменников, через которые подают и рециркулируют подпоток реакционной смеси из определенной секции реактора.

Этерификация может осуществляться при пониженном давлении, при обычном давлении или при слегка повышенном давлении (100 - 300 мбар абс.) или, предпочтительно, при повышенном давлении (например, при 0,5 - 3 бар).

Реакционная смесь, покидающая реактор, содержит большую долю целевого эфира. Кроме того, она содержит непрореагировавшие реагенты, катализатор, стабилизатор, сложные эфиры катализаторной кислоты и другие побочные продукты в незначительных количествах. Реакционная смесь содержит лишь крайне незначительные количества продукта олигомеризации изобутена, как правило, < 2 мас.% из расчета на все количество реакционной смеси.

Прежде всего, осуществляют удаление кислотного катализатора из этерификационной смеси. Для удаления кислотного катализатора предпочтительно осуществляют частичное испарение этерификационной смеси с

получением жидкой фазы с высокой температурой кипения, содержащей кислотный катализатор, и пара, содержащего трет-бутиловый эфир и изобутен. Жидкую фазу с высокой температурой кипения, как правило, по меньшей мере, частично рециркулируют в реактор.

Частичное испарение может осуществляться любым способом, однако предпочтительно, если его осуществляют в два этапа. Испарение, как правило, осуществляют при повышенной температуре и при пониженном давлении. Условия испарения определяют, исходя из того, какой продукт является целевым. Их, как правило, подбирают таким образом, чтобы температура была в диапазоне приблизительно 50 - 150°C. Давление регулируют таким образом, чтобы испарение происходило быстро и постепенно. Например, давление может быть в диапазоне 10 - 200 мбар абс., более предпочтительно в диапазоне 30 - 90 мбар абс., наиболее предпочтительно в диапазоне 50 - 70 мбар абс.

Для создания пониженного давления могут использоваться любые вакуумные насосы. Было обнаружено, что целесообразно использовать насосы, в которых не используется смазочное масло, для того, чтобы избежать загрязнений. Особенно предпочтительно используют двухроторные вакуумные насосы без смазочного масла, которые именуются шнековыми вакуумными насосами, способными работать без смазки. В качестве альтернативы, можно использовать жидкостно-кольцевые насосы, в которых, например, целевой эфир выступает в качестве затворной жидкости.

Двухэтапное испарение предпочтительно осуществляют таким образом, что на первом этапе происходит испарение 40% - 95 мас.%, предпочтительно 60% - 90 мас.% целевого эфира. Помимо трет-бутилового эфира и карбоновой кислоты пар содержит компоненты с низкой температурой кипения, такие как трет-бутанол, трет-бутил ацетат и диизобутен. Нижние компоненты, полученные в ходе первой дистилляции, содержат в качестве первой фазы с высокой температурой кипения преимущественно остаточный трет-бутиловый эфир, карбоновую кислоту, кислотный катализатор и компоненты с высокой температурой кипения, например, полимерные (мет)акриловые соединения в случае использования (мет)акриловой кислоты. 10% - 100 мас.% первой фазы с высокой температурой кипения подают на второй этап испарения. Если лишь

часть первой фазы с высокой температурой кипения подают на второй этап испарения, оставшаяся ее часть рециркулируется в реактор. На втором этапе испарения происходит испарение остаточных количеств целевого эфира и большей части карбоновой кислоты (приблизительно до 90 мас.%).

Нижний поток, полученный на втором этапе испарения, в виде второй фазы с высокой температурой кипения, содержит преимущественно кислотный катализатор, остаточные количества карбоновой кислоты и компоненты с высокой температурой кипения. Осуществляют, по меньшей мере, частичный сброс, предпочтительно полный сброс второй фазы с высокой температурой кипения. Тем не менее, она также может рециркулироваться обратно в реактор. Пары, полученные на обоих этапах, объединяют и конденсируют. Как правило, дистиллят содержит < 20 ч./млн., в частности, < 10 ч./млн. катализатора.

Оба этапа испарения могут осуществляться с использованием обычных устройств. Тем не менее, предпочтительно используют устройства, обеспечивающие быструю дистилляцию, например, пленочные испарители. Соответствующие пленочные испарители известны специалистам, см., например, Ульманновскую энциклопедию промышленной химии (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е изд., том В3, 2-21 – 2-24 и 3-1 - 3-25, 1988.

Предпочтительно на первом этапе используют испарители с падающей пленкой или испарители с нисходящим потоком жидкости, а на втором этапе – тонкопленочные испарители со скребком или испарители со спиральными трубками.

Было обнаружено, что особенно предпочтительно на первом этапе использовать испаритель с падающей пленкой в соответствии с описанием, например, в WO 02/10110.

Пар, который содержит преимущественно целевой эфир, карбоновую кислоту и компоненты с низкой температурой кипения, такие как трет-бутанол, трет-бутил ацетат и диизобутен, конденсируют обычными способами. Предпочтительно, конденсацию осуществляют в одном или нескольких расположенных последовательно пластинчатых конденсаторах или кожухотрубных конденсаторах. Предпочтительно используют кожухотрубные

конденсаторы с вертикальными трубами, через которые пар проходит в направлении сверху вниз. Несконденсированный пар предпочтительно рециркулируется в реактор.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения конденсация пара происходит в ходе двух этапов конденсации, в ходе которых большую часть эфира конденсируют при первой температуре, а оставшуюся часть эфира конденсируют при второй температуре, которая ниже, чем первая температура. В результате этого, происходит практически полное удаление трет-бутилового эфира, при этом ему сопутствует минимальная совместная конденсация непрореагировавшего изобутена. Фракционная конденсация предпочтительно происходит в двух последовательно соединенных конденсаторах.

Для того, чтобы избежать отложения твердых веществ на контактных поверхностях конденсатора, осуществляют соответствующую циркуляцию подпотока собранного конденсата для постоянной промывки контактных поверхностей. Конденсат, который закачивают в поток циркуляции, может распределяться равномерным образом, например, с помощью распределительного устройства, между трубами кожухотрубного конденсатора, при этом он стекает вниз по внутренним стенкам труб конденсатора. В случае если используют карбоновые кислоты, способные к полимеризации, таким же способом обеспечивается распределение стабилизатора, более подробно описанное ниже.

Конденсат (объединенный), полученный на этапе конденсации пара, подают на этап удаления компонентов с низкой температурой кипения, которое предпочтительно осуществляют путем дистилляции. На этапе дистилляционного удаления компонентов с низкой температурой кипения осуществляют дистилляцию компонентов с низкой температурой кипения, т.е. других компонентов, помимо изобутена, которые имеют более низкую температуру кипения, чем целевой эфир. В результате удаления компонентов с низкой температурой кипения также получают дополнительные количества непрореагировавшего изобутена, которые предпочтительно отделяют от компонентов с низкой температурой кипения и рециркулируют на соответствующий этап. Компонентами с низкой температурой кипения,

полученными при производстве трет-бутилметакрилата, являются, например, трет-бутил ацетат, трет-бутанол и диизобутен.

Для удаления компонентов с низкой температурой кипения, конденсат с этапа удаления катализатора подают в колонну дистилляции компонентов с низкой температурой кипения, в нижней части которой получают жидкий продукт, из которого удалили компоненты с низкой температурой кипения, а в ее верхней части получают парообразные компоненты с низкой температурой кипения. Жидкий продукт, из которого удалили компоненты с низкой температурой кипения, содержащий преимущественно целевой эфир и карбоновую кислоту, подают для дальнейшей переработки. Осуществляют конденсацию парообразных компонентов с низкой температурой кипения. Предпочтительно, конденсат частично возвращается в виде потока рециркуляции в верхнюю часть колонны дистилляции компонентов с низкой температурой кипения.

Несконденсировавшиеся парообразные компоненты с низкой температурой кипения могут все еще содержать до 5 мас.% целевого эфира от всего количества верхнего продукта. Парообразные компоненты с низкой температурой кипения также содержат изобутен, предпочтительно их подают на этап этерификации.

Температура дистилляции (температура жидкой фазы) в колонне дистилляции компонентов с низкой температурой кипения, как правило, находится в диапазоне 30 - 110°C. Давление подбирают в зависимости от продукта. В случае получения трет-бутилметакрилата, например, давление находится в диапазоне 0,1 - 0,25 бар (абс.).

Подходящие колонны дистилляции компонентов с низкой температурой кипения включают обычные колонны с нерегулярными насадками или структурированными насадками или с колпачковыми, клапанными или ситчатыми тарелками. Предпочтительно используют, однако, тарельчатую колонну с 30 - 50 двухпоточными тарелками. Подачу в колонну дистилляции компонентов с низкой температурой кипения, как правило, осуществляют в средней части.

Предпочтительно, конденсацию компонентов с низкой температурой кипения осуществляют в одном или нескольких расположенных последовательно конденсаторах, в частности, в пластинчатых или кожухотрубных конденсаторах. Предпочтительно используют кожухотрубные конденсаторы с вертикальными трубами, через которые пар проходит в направлении сверху вниз.

Основным компонентом удаляемых веществ с низкой температурой кипения является диизобутен. Диизобутен представляет собой смесь различных изомеров изооктена. На практике, эти изомеры имеют близкие температуры конденсации. В качестве ориентира, может использоваться, например, температура конденсации 2,4,4-триметилпент-1-ена.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения конденсация парообразных компонентов с низкой температурой кипения происходит в ходе двух этапов конденсации, в ходе которых большую часть диизобутена конденсируют при первой температуре, а оставшуюся часть диизобутена конденсируют при второй температуре, которая ниже, чем первая температура. Таким образом обеспечивается максимально эффективное удаление диизобутена, при этом минимизируется совместная конденсация непрореагировавшего изобутена. Фракционная конденсация предпочтительно происходит в двух последовательно соединенных конденсаторах.

После удаления кислотного катализатора (этап b) и удаления компонентов с низкой температурой кипения (этап c) из этерификационной смеси, жидкость, содержащую трет-бутиловый эфир, подвергают дистилляционной очистке в дистилляторе (этап d).

В ходе очистки путем дистилляции в дистилляторе происходит разделение жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, на газообразный верхний продукт, содержащий трет-бутиловый эфир, и жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту. Осуществляют, по меньшей мере, частичную, предпочтительно полную рециркуляцию на этап этерификации.

Температура дистилляции, как правило, находится в диапазоне 40 - 130°C. Давление подбирают в зависимости от эфира, который подвергается дистилляции.

Дистиллятор обычно представляет собой дистилляционную колонну, например, обычную тарельчатую колонну, например, колонну с 30 - 50 двухпоточными тарелками, при этом подачу в нее осуществляют, например, в средней части. Практически чистый целевой эфир удаляют через верхнюю часть колонны. Способ по изобретению может осуществляться как непрерывная дистилляция, например, в дистилляционной колонне, или как дистилляция партиями, например, в перегонном аппарате.

В ходе очистки путем дистилляции, по меньшей мере, в верхней части дистиллятора происходит нагревание его стенок, и/или такие стенки имеют теплоизоляцию. В результате нагревания или наличия тепловой изоляции стенок в верхней части предотвращается конденсация газообразных продуктов на стенках; такая конденсация может быть причиной образованию нестабильных жидких фаз, подверженных полимеризации.

Конфигурация дистиллятора, как правило, включает колпак, который через фланец соединен с цилиндрической частью дистиллятора. Фланец представляет собой температурный мост, соответственно, в нем может быть более низкая температура, чем в остальной верхней части, следовательно, там имеется повышенный потенциал для конденсации. Таким образом, в этом месте предпочтительно может осуществляться дополнительное подавление полимеризации.

Ингибитор полимеризации предпочтительно подают в испарительную трубку, через которую из дистиллятора отводят газообразный верхний продукт, содержащий трет-бутиловый эфир. Подача ингибитора полимеризации происходит дозированным образом, дозирование предпочтительно осуществляют с помощью ограничителя потока, который предпочтительно обеспечивает высокую эффективность распределения жидкости. Используемые ограничители потока предпочтительно представляют собой гаситель энергии потока, клапан, сужающийся патрубок, перфорированную пластину, форсунку, капиллярную трубку или комбинацию указанных устройств, в частности, ограничитель потока представляет собой форсунку. Использование ограничителя потока обеспечивает высокую эффективность распределения стабилизатора у стенок в верхней части

дистиллятора, а также у фланца, соединяющего колпак и цилиндрическую часть дистиллятора.

Из-за того, что разделяемые вещества имеют различную летучесть, по всей длине колонны профиль распределения концентрации различается. В верхней части дистиллятора преобладает трет-бутиловый эфир, в нижней части происходит преобладает непрореагировавшая этилен-ненасыщенная карбоновая кислота. Используемые для стабилизации ингибиторы полимеризации также имеют различную летучесть. Температура кипения ингибиторов полимеризации, как правило, выше, чем температура кипения трет-бутилового эфира. Следовательно, испарение и конденсация трет-бутилового эфира и/или карбоновой кислоты могут происходить в местах дистиллятора с более низкой температурой. В данном случае может происходить полимеризация конденсата, т.к. степень подавления полимеризация недостаточна. Образование этих конденсатов предотвращается путем нагревания стенок в верхней части дистиллятора и/или за счет наличие тепловой изоляции этих стенок. Более того, равномерное распределение ингибитора полимеризации в испарительной трубке приводит к более равномерному распределению ингибитора полимеризации на стенках в верхней части дистиллятора, следовательно, это приводит к образованию меньших количеств конденсата, подверженного полимеризации.

Стенки в верхней части дистиллятора предпочтительно нагревают путем теплового контакта с системой оболочки, через которую пропускают поток нагревательной среды, такой, например, как горячий пар.

Система оболочки предпочтительно включает наружную оболочку, полужакрытую трубу или шланги, или линии электрообогрева, в частности, полужакрытую трубу. Полужакрытая труба представляет собой трубный сегмент в полукольцевой формы, который располагается вокруг нагреваемой области и который приварен к внешней стенке в этой области. В полужакрытой трубе предпочтительно используют горячий пар с давлением 1,2 - 2,5 бар, более предпочтительно 1,3 - 1,7 бар, например, 1,5 бар. Обычно осуществляют регулировку давления. Как правило, температура находится в диапазоне 105 - 130 °С, предпочтительно в диапазоне 108 - 113 °С.

Еще один вариант – использование электронагрева, например, с помощью нагревательной проволоки или нагревательных матов.

Температура стенок в верхней части дистиллятора также может сохраняться выше температуры конденсации трет-бутилового эфира с помощью тепловой изоляции. Тем не менее, предпочтительно осуществляют активное нагревание стенок в верхней части дистиллятора.

Тепловая изоляция стенок в верхней части дистиллятора может быть обеспечена с использованием обычных изоляционных материалов, таких как вата, стекловата, композитные материалы, панели или листы, или трубы, которые крепятся на внешнюю стенку в верхней части.

Температура нагреваемых стенок предпочтительно на 2 - 20 °С, более предпочтительно 2 - 15 °С, например, на 5 - 10 °С, выше температуры конденсации трет-бутилового эфира при давлении, преобладающем в дистилляторе.

Происходит, по меньшей мере, частичная конденсация газообразного верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир. Кроме того, происходит, по меньшей мере, частичная рециркуляция конденсата в дистиллятор в качестве обратного потока. Остальную часть конденсата отводят из процесса в качестве продукта.

Чем выше коэффициент обратного потока в дистилляторе, тем более эффективно происходит сепарация этилен-ненасыщенной кислоты и трет-бутилового эфира. Термин «коэффициент обратного потока» относится к отношению между количеством конденсата верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир, который рециркулируется в дистиллятор, и количеством конденсата верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир, который подают на дальнейшие этапы. Соответственно, при высоком коэффициенте обратного потока можно добиться низкого содержания карбоновой кислоты в трет-бутиловом эфире. Однако высокий коэффициент обратного потока влечет за собой высокую температуру жидкой фазы и относительно высокую тепловую нагрузку на этилен-ненасыщенную карбоновую кислоту и трет-бутиловый эфир. Коэффициент обратного потока предпочтительно находится в диапазоне 2 - 4,

более предпочтительно 2,5 - 3,5. Преимущества способа по изобретению при этих условиях проявляются особенно сильно.

Общее количество уксусной, пропионовой кислоты и этиленненасыщенной карбоновой кислоты в конечном продукте предпочтительно составляет менее 300 ч./млн., более предпочтительно менее 200 ч./млн., особенно предпочтительно менее 130 ч./млн.. Особенно предпочтительно, если общее содержание кислот в конечном продукте составляет менее 300 ч./млн., более предпочтительно менее 200 ч./млн., особенно предпочтительно менее 130 ч./млн.. Для определения содержания кислот обычно путем титриметрического анализа определяют кислотное число, которое выражается как содержание метакриловой кислоты.

Предпочтительно, конденсацию газообразного верхнего продукта осуществляют в одном или нескольких конденсаторах, расположенных последовательно, в частности, в пластинчатых или кожухотрубных конденсаторах. Предпочтительно используют кожухотрубные конденсаторы с вертикальными трубами, через которые пар проходит в направлении сверху вниз.

В случае использования отдельного конденсатора давление в конденсаторе находится в диапазоне 10 - 200 мбар абс., более предпочтительно в диапазоне 30 - 100 мбар абс., особенно предпочтительно в диапазоне 50 - 90 мбар абс. Предпочтительно, температура в конденсаторе на 45 - 80 °С, более предпочтительно 50 - 65 °С ниже температуры конденсации трет-бутилового эфира при используемом давлении. Предпочтительно, температура находится в диапазоне -25 - 0 °С, более предпочтительно в диапазоне -20 - -5 °С.

Температура конденсации трет-бутилакрилата при 60 мбар абс., например, составляет 43°С. В этом случае в конденсаторе может применяться рассольное охлаждение.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения конденсация газообразного верхнего продукта происходит в виде двухэтапной частичной конденсации. В этом случае обеспечивается максимально эффективное удаление трет-бутилового эфира, при этом минимизируется совместная конденсация оставшихся компонентов с низкой температурой кипения.

Двухэтапная частичная конденсация предпочтительно происходит в двух последовательно соединенных конденсаторах. Указанные здесь температуры для частичной конденсации относятся к температуре конденсата, когда его отводят из соответствующего конденсатора.

Температура охлаждающего агента во втором конденсаторе ниже приблизительно на 30 - 60°C, чем в первом конденсаторе, в котором температура охлаждающего агента находится в диапазоне приблизительно 10 - 35°C.

Первая температура предпочтительно на 0 - 45 °C, более предпочтительно 5 - 35 °C ниже температуры конденсации трет-бутилового эфира при первом давлении, а вторая температура на 45 - 80 °C, предпочтительно на 50 - 65 °C, особенно предпочтительно на 50 - 55 °C ниже температуры конденсации трет-бутилового эфира при втором давлении.

Вторая температура, по меньшей мере, на 5°C ниже, чем первая температура. Вторая температура предпочтительно составляет, по меньшей мере, 10°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 20°C, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 30°C, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 40°C ниже первой температуры.

Предпочтительно, первое давление находится в диапазоне 10 - 200 мбар абс., более предпочтительно в диапазоне 30 - 100 мбар абс., особенно предпочтительно в диапазоне 50 - 90 мбар абс. Предпочтительно, второе давление находится в диапазоне 10 - 200 мбар абс., более предпочтительно в диапазоне 30 - 100 мбар абс., особенно предпочтительно в диапазоне 50 - 90 мбар абс. Обычно первый и второй конденсаторы соединены с газовой стороны. В этом случае первое и второе давление являются одинаковыми.

Температура конденсации трет-бутилакрилата при 60 мбар абс., например, составляет 43°C. В этом случае для охлаждения первого конденсатора может использоваться речная вода или охлаждающая вода, доведенная до необходимой температуры, в то время как во втором конденсаторе может применяться рассольное охлаждение.

(Объединенный) конденсат частично отводят из процесса в качестве продукта.

Жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту, по меньшей мере, частично рециркулируется на этап этерификации. Жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту, который рециркулируется на этап этерификации, предпочтительно охлаждают до температуры в диапазоне 25 - 40 °С, предпочтительно 25 - 35 °С. Обычно это осуществляют с использованием теплопроводного охладителя, который работает при температурах в диапазоне 25 - 35 °С, например, 30 °С.

После охлаждения подпоток нижнего потока, который рециркулируется на этап этерификации, предпочтительно подают через устройство для удаления твердых примесей. Такое устройство предпочтительно представляет собой фильтр. Таким способом можно обеспечить удаление большей части нерастворенных твердых примесей, таких, например, как частицы полимера. Это позволяет, например, избежать засорения линий. Целесообразно предусмотреть фильтр с каналом обвода, подсоединение которого осуществляют таким образом, чтобы фильтр мог быть снят для очистки или для замены без остановки процесса.

Еще один подпоток жидкого нижнего продукта проходит через испаритель с принудительной циркуляцией, затем его отводят при прохождении через нагреватель, из нагревателя отводят перегретый жидкий поток рециркуляции, который спускается в дистиллятор.

Давление, при котором жидкий нижний продукт отводят от дистиллятора и рециркулируют в дистиллятор, повышается в ходе перегрева. Спуск перегретого потока рециркуляции осуществляют через ограничитель потока. В результате этого происходит перегрев выше температуры кипения относительно давления внутри дистиллятора.

При прохождении перегретой жидкости через ограничитель потока и ее подаче обратно в дистиллятор происходит быстрое испарение жидкости. Такое быстрое испарение, которому сопутствует существенное увеличение в объеме, приводит к ускорению потока, поступающего в дистиллятор, в результате чего снижается риск образования отложений, например, полимеров в точке подачи в

дистиллятор. Следовательно, предпочтительно, чтобы ограничитель потока был размещен непосредственно перед точкой повторной подачи перегретой жидкости в дистиллятор или даже внутри него.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения функционирование дистиллятора осуществляется известным способом, с дозированной подачей ингибиторов полимеризации (стабилизаторов) в соответствующих точках, например, в верхней части дистиллятора. Таким образом предотвращается попадание парообразных соединений, подверженных полимеризации, или их конденсатов в емкостях и трубопроводах, которые не смачиваются раствором стабилизатора.

Предпочтительно, если при работе испарителя с принудительной циркуляцией увеличивается расход потока жидкости в нагревательном устройстве, например, в трубном пучке теплообменника, по сравнению с расходом потока при работе испарителя с естественной циркуляцией. В результате этого обеспечивается постоянная очистка поверхностей теплообменника протекающим продуктом. Еще одним преимуществом изобретения является улучшенная теплопередача между теплообменником и нагретой жидкостью в результате повышенного расхода потока, при этом такая улучшенная теплопередача, в свою очередь, способствует предотвращению местного перегрева.

При осуществлении способа по изобретению в качестве устройства для перемещения потока используют насос, чтобы обеспечить принудительную циркуляцию потока в нагревательном устройстве. Такой насос предпочтительно размещается между линией удаления и нагревательным устройством, таким образом обеспечивается повышение давления потока, поступающего в нагреватель, для предотвращения испарения жидкости после указанного устройства. Для отвода жидкого потока нижнего продукта может использоваться еще один насос.

Предпочтительно к потоку, который подают в устройство для перемещения потока, добавляют состав для удаления загрязнений, который выбирают, например, из производных сукцинимидов, коммерчески доступных под

наименованием КОМАД, для защиты устройства от загрязнений, засорения и, как следствие, повреждения. Таким способом можно обеспечить удаление большей части нерастворенных твердых примесей, таких, например, как частицы полимера, до того, как они попадут в нагреватель и вызовут засорение.

Могут использоваться обычные теплообменные устройства, предпочтительно используют теплообменник, в котором происходит непрямой теплообмен с нагревательной средой, в частности, кожухотрубный теплообменник. Предпочтительно, в рабочем положении теплообменник расположен горизонтально. Также вместо кожухотрубных теплообменников можно использовать пластинчатые или спиральные теплообменники, так как в этом случае, если поддерживается необходимый расход потока и подавляется испарение, могут быть обеспечены те же преимущества, что и для кожухотрубного теплообменника.

Также может осуществляться нагревание жидкости, отводимой из дистиллятора, с использованием электрической энергии.

Используемые ограничители потока предпочтительно включают гаситель энергии потока, клапан, сужающийся патрубков, перфорированную пластину, форсунку, капиллярную трубку или комбинацию указанных устройств, в частности, ограничитель потока представляет собой клапан. Например, может использоваться поворотный клапан с сегментным затвором. Особенно предпочтительно, если имеется возможность регулировки раскрытия ограничителя потока. С помощью этого давление в испарителе может поддерживаться выше давления кипения жидкости относительно давления во внутренней части дистиллятора в случае изменения расхода потока, что может происходить, например, в ходе запуска и выключения установки.

В устойчивом состоянии реагенты в реакторе находятся в виде раствора в целевом эфире, что обеспечивает возможность однородности реакции и, что особенно предпочтительно, позволяет осуществить отвод тепла. Таким образом, для запуска реактора он предпочтительно заполняется целевым эфиром. После этого в реактор вводят реагенты и катализатор, и реакция начинается.

После запуска установки содержимое реактора предпочтительно подают в сборную емкость. Сборная емкость располагается в самой нижней точке установки, она соединена с реактором посредством отдельных линий. Таким образом, обеспечивается возможность быстрого опустошения реактора в случае утечки. Как правило, для этого не нужны насосные системы. Сборная емкость оборудована приспособлением для выравнивания давления и заполнена кислородсодержащим газом с содержанием кислорода 10 об.% или менее, предпочтительно 5 об.% кислорода или менее в инертном газе, предпочтительно в азоте. Охлаждение сборной емкости осуществляют с помощью насоса и внешнего теплообменника. Затем содержимое сборной емкости может перерабатываться отдельно.

Реагенты, в частности, карбоновую кислоту предпочтительно используют практически в безводной форме. Поверхности, контактирующие с реакционными компонентами в процессе, предпочтительно состоят из материалов, обладающих технологической стойкостью к коррозионному воздействию используемой карбоновой кислоты, например, из нержавеющей стали марки 1.4541 или 1.4571 или марок нержавеющей стали, имеющих, по меньшей мере, аналогичные характеристики стойкости к коррозионному воздействию. Из-за крайне низкого содержания воды в технологической системе, даже при использовании сильных неорганических кислот в качестве катализатора, коррозионное воздействие остается в пределах, соответствующих промышленной стойкости этих материалов. В установках по производству этилен-ненасыщенных эфиров очистку, как правило, необходимо осуществлять с использованием горячего раствора гидроксида натрия, в результате чего используемые материалы подвергают поочередно воздействию органической кислоты и чистящего средства на основе гидроксида натрия. Следовательно, для того, чтобы обеспечить надежность функционирования устройства в течение продолжительного времени, предпочтительно использовать так называемую дуплексную сталь, например, сталь марки 1.4462.

В тех зонах, где установку, помимо указанного коррозионного воздействия неорганических кислот и сильной неорганической кислоты, используемой в качестве катализатора, дополнительно подвергают воздействию высоких

температур и механической нагрузки, например, в тонкопленочном испарителе для удаления кислотного катализатора из большей части органических веществ, предпочтительно использовать материалы со значительно более высокой устойчивостью к коррозии, например, материалы на основе никеля, такие как 2.4602, 2.4605, 2.4610 или 2.4819. Опыт показал, что эти материалы не только имеют более долгий срок службы, но также и существенный запас в случае незапланированного появления воды, которая в данном случае выступает в качестве фактора, способствующего коррозии, из-за еще меньшей скоростью удаления коррозионного материала по сравнению с нержавеющей сталью. Применение этих материалов обеспечивает преимущественные характеристики в случае работы устройства в аварийных условиях без риска быстрого прихода устройства в полную неисправность. В случае работы устройства в штатной ситуации присутствие воды может быть обусловлено, например, ее случайным попаданием в систему, например, вместе с сырьем или вспомогательными материалами, содержащими воду, или в результате потери герметичности в системе охлаждения реактора или в конденсаторах, используемых для фракционной конденсации, или из-за утечки пара в процесс из устройств, нагрев которых осуществляется напрямую с использованием пара.

Для очистки реактора пустой реактор предпочтительно заполняется раствором гидроксида натрия (например, 5 мас.% в деминерализованной воде), который нагрет приблизительно до 80°C, и осуществляется циркуляция раствора в растворе. Затем происходит утилизация охлажденных водных щелочных растворов, которые остаются после завершения очистки, при необходимости, после соответствующей обработки в установке очистки стоков (например, в водоочистной установке). После того, как реактор был очищен, в частности, когда из него были удалены органические загрязнения, остатки раствора в системе реактора или в компонентах установки, которые требуют дополнительной очистки, могут быть удалены путем промывки водой.

Изобутен является легко воспламеняемым веществом, которое в присутствии кислорода может образовывать взрывоопасные смеси, способные воспламениться вблизи горячих поверхностей при определенных концентрациях кислорода. При стандартных рабочих условиях функционирование установки при

запуске и выключении осуществляется таким образом, чтобы концентрация кислорода в газовой фазе постоянно сохранялась ниже предела взрываемости. Для этого перед запуском осуществляют промывку установки и ее заполнение предпочтительно кислородсодержащим газом с содержанием кислорода 10 об.% или менее, предпочтительно 6 об.% кислорода или менее, в смеси с инертным газом, предпочтительно с азотом. Предпочтительно, такой кислородсодержащий газ представляет собой бедный кислородом воздух с содержанием кислорода 10 об.% или менее, который получают, например, путем разбавления воздуха молекулярным азотом. Предпочтительно, подачу всех компонентов в процесс осуществляют в атмосфере бедного кислородом воздуха. Полное исключение кислорода нежелательно, в частности, когда для обеспечения эффективности одного из стабилизаторов, описанных ниже, требуется кислород. Если в ходе процесса происходит потребление кислорода предпочтительно в соответствующих точках, например, в нижней части дистиллятора, осуществляется непрерывная подача свежего бедного кислородом воздуха. При использовании бедного кислородом воздуха состав газовой фазы не достигает взрывоопасного диапазона концентрации кислорода даже в случае неоднородного состава газовой фазы.

Для того, чтобы обнаружить утечки воздуха, в частности, в компоненты установки, функционирование которых осуществляется при пониженном давлении, в различных точках установки предпочтительно установлены приборы для оперативного измерения содержания кислорода. Более предпочтительно такие приборы для оперативного измерения содержания кислорода установлены в линиях неконденсирующихся паров, полученных на этапе фракционной конденсации.

Реактор полностью заполнен жидкостью, следовательно, предпочтительно в нем должна быть предусмотрена защита от температурного расширения в виде предохранительного клапана. Кроме того, в реакторе предпочтительно должна быть предусмотрена система быстрой изоляции, опустошения и декомпрессии (SAEES), с помощью которой может осуществляться сброс всего содержимого реактора в случае потери герметичности без контакта с окружающей средой в вентилируемую сборную емкость, безопасная эвакуация которой может

осуществляться в случае возникновения опасности взрыва. Охлаждение содержимого такой сборной емкости предпочтительно может осуществляться с помощью теплообменного устройства для возможности контролируемого удаления, при необходимости, тепла, выделяющегося в результате дальнейшей реакции. Сборная емкость и ее специальные устройства предпочтительно имеют такую конфигурацию, чтобы ее содержимое могло подаваться обратно в процесс в различных точках.

Карбоновые кислоты, используемые в настоящем процессе, если они имеют этилен-ненасыщенные группы, могут быть в значительной степени способны к полимеризации, в частности, при относительно высокой температуре. Эти соединения зачастую подвергают воздействию высоких температур, в частности, в ходе процесса дистилляции, что может повлечь за собой нежелательную свободнорадикальную полимеризацию. Вследствие такой полимеризации происходит загрязнение устройства, засорение трубопроводов и насосов, и накопление отложений на тарелках колонны и поверхностях теплообменного устройства. Очистка установки требует больших усилий и затрат, а также может стать причиной загрязнения окружающей среды, кроме того, из-за необходимости проведения очистки снижается коэффициент использования мощности установки. Во-вторых, из-за неконтролируемой свободнорадикальной полимеризации может возникать угроза производственной безопасности. Полимеризацию такого типа можно предотвратить с использованием соответствующих стабилизаторов.

Для подавления полимеризации, как правило, используют стабилизаторы или ингибиторы полимеризации. Такие стабилизаторы обычно представляют собой твердые вещества, которые подают в процесс в виде раствора. Получение растворов стабилизатора предпочтительно осуществляют партиями.

Соответствующими стабилизаторами являются, например, соединения N-оксида, нитрозосоединения, фенольные соединения, фенотиазины и их смеси. Активность стабилизаторов, подавляющая полимеризацию, как правило, усиливается в присутствии молекулярного кислорода. В некоторых случаях присутствие молекулярного кислорода совершенно необходимо для того, чтобы

стабилизатор был эффективен. Следовательно, предпочтительно, чтобы в установке присутствовал молекулярный кислород.

Соответствующие соединения N-оксида включают 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТЕМРО), 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол (4-НТ), 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-н-пропоксипиперидин, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-(2-метоксиэтокси)пиперидин, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-(2-метоксиэтоксиацетокси)-пиперидин; 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил стеарат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил ацетат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил бутират, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил 2-этилгексаноат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил октаноат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил лаурат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил бензоат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил 4-трет-бутилбензоат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) сукцинат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) адипат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) себакат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) н-бутилмалонат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) фталат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) изофталат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) терефталат, бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил) гексагидротерефталат, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аллилоксипиперидин, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-ацетамидопиперидин, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-(N-бутилформамидо)-пиперидин, N,N'-бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)адипамид, N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)капролактам, N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-додецилсукцинимид, 2,4,6-трис-(N-бутил-N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)]-с-триазин, 4,4'-этиленбис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-пиперазин-3-он), 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-(2,3-дигидрооксипропокси)пиперидин, 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-(2-гидрокси-4-оксапентокси)пиперидин, ди-трет-бутилнитроксил и 4,4',4''-tris-(2,2,6,6-тетраметилпиперидинооксил) фосфит.

Особенно эффективно может использоваться 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол (4-НТ).

Соответствующие нитрозосоединения включают нитрозофенол, N-нитрозодифениламин, изоамилнитрит, N-нитрозоциклогексилгидроксиламин, N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин и их соли.

Соответствующие фенольные соединения включают гидрохинон, 2-метоксифенол, 3-метоксифенол, 4-метоксифенол (МЕНQ), 2-этоксифенол, 3-этоксифенол и 4-этоксифенол. Особенно эффективно может использоваться 4-метоксифенол (МЕНQ).

Соответствующие фенотиазины включают фенотиазин (PTZ), 2-метилфенотиазин, 2-октилфенотиазин, 2-нонилфенотиазин, 2,8-диметилфенотиазин, 3,7-диметилфенотиазин, 3,7-диэтилфенотиазин, 3,7-дибутилфенотиазин, 3,7-диоктилфено-тиазин и 2,8-диоктилфенотиазин, 3,7-динонилфенотиазин, 2,8-динонилфено-тиазин, 2-(α,α -диметилбензил)фенотиазин, 3,7-бис(α,α -диметилбензил)фено-тиазин и 2,8-бис(α,α -диметилбензил)фенотиазин. Особенно эффективно может использоваться фенотриазин (PTZ).

Также возможно применение нескольких стабилизаторов. Стабилизаторы, как правило, используют в количестве приблизительно 2 - 2000 ч./млн., из расчета на общее количество карбоновой кислоты и изобутена.

Предпочтительно, стабилизатор добавляют в растворе с растворителем. Соответствующими растворителями, в принципе, являются все растворители, в которых может растворяться определенный стабилизатор, и которые могут смешиваться с жидкой фазой, которую необходимо стабилизировать. В качестве растворителя может использоваться жидкость, которую в любом случае используют в процессе, прежде всего, чтобы избежать загрязнения (внешними) растворителями, которые не нужны для процесса, или чтобы не возникало необходимости удалять внешний растворитель. Особенно предпочтительно в качестве растворителя используют чистый целевой эфир.

При подаче стабилизатора, как правило, осуществляют регулирование его количества с помощью насосов; предпочтительно, для лучшего распределения происходит распыление раствора стабилизатора с помощью распылительных устройств, таких как распылительные форсунки.

Некоторые из указанных стабилизаторов обладают эффективностью лишь в присутствии кислорода, например, МЕНQ, поэтому предпочтительно, например, если в воздухе будет относительно высокая концентрация кислорода. С другой стороны, концентрация кислорода должна быть ограничена относительно низкими значениями, чтобы не происходило образование взрывоопасных смесей. Процесс осуществляют таким образом, чтобы концентрация кислорода в газовой фазе во всех соответствующих точках постоянно сохранялась ниже предела взрываемости. Объемное соотношение кислорода и азота во всех газовых смесях, используемых на этапах а) – d), предпочтительно находится в диапазоне 0,03 - 0,11.

В частности, жидкая фаза имеет тенденцию к полимеризации при пониженных концентрациях стабилизаторов, а в некоторых случаях – при пониженных концентрациях кислорода. Так как стабилизаторы, как правило, не являются летучими, они накапливаются в нижней части определенной системы испарения на этапах испарения. Следовательно, обычно после испарения способных к полимеризации соединений необходимо добавлять стабилизатор снова, когда происходит конденсация соединений, так как полученный конденсат, как правило, практически не содержит стабилизатора.

Способ по изобретению включает множество технологических этапов, на которых используют разные смеси веществ с разнообразными составами при различных технологических условиях. Для того, чтобы обеспечить безопасность и экономическую целесообразность работы установки необходимо варьировать добавляемые в каждом случае стабилизаторы, которые подают в процесс в различных точках.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, в случае реакции карбоновой кислоты с изобутоном используют стабилизатор, выбранный из фенотиазинов, более предпочтительно используют PTZ. Используемая (мет)акриловая кислота уже могла быть предварительно стабилизирована с помощью PTZ, что особенно предпочтительно при запуске установки. В реактор может осуществляться дозированное добавление дополнительных количеств PTZ. В ходе частичного испарения этерификационной смеси для удаления кислотного катализатора происходит дистилляция PTZ в жидкую фазу компонентов с высокой температурой кипения, которая отделяется от основного потока,

содержащего продукт. Жидкая фаза компонентов с высокой температурой кипения предпочтительно рециркулируется обратно в реактор, таким образом, как правило, необходима непрерывная подача в процесс лишь незначительных дополнительных количеств свежего PTZ.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения осуществляют добавление стабилизатора, выбранного из соединений N-оксида, на этап конденсации. Более предпочтительно, осуществляют добавление раствора 4-НТ в целевой эфир. Стабилизатор предпочтительно подают в месте подачи пара в конденсатор, в случае двухэтапной частичной конденсации — в точке подачи пара в первый конденсатор. Этот стабилизатор также подают во второй конденсатор вместе с потоком рециркуляции конденсата в точке подачи пара во второй конденсатор.

Предпочтительно, стабилизацию колонны дистилляции компонентов с низкой температурой кипения осуществляют с использованием стабилизатора, выбранного из соединений N-оксида, более предпочтительно с использованием стабилизатора, который представляет собой 4-НТ. Исходный поток, подаваемый в колонну дистилляции компонентов с низкой температурой кипения, содержит 4-НТ с предыдущего этапа, дополнительно количество 4-НТ добавляют в верхней части колонны дистилляции компонентов с низкой температурой кипения, в частности, в точке подачи первого конденсатора, и проходит в колонну дистилляции компонентов с низкой температурой кипения вместе с обратным потоком конденсата.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения стабилизатор выбран из соединений N-оксида, более предпочтительно представляет собой 4-НТ, при этом стабилизатор подают во входное отверстие дистиллятора.

Стабилизация нижней части и отпарной секции дистиллятора происходит с использованием соединений N-оксида. Предпочтительно, стабилизацию ректификационной секции дистиллятора не осуществляют с помощью соединений N-оксида, так как невозможно полностью предотвратить их попадание в продукт. Присутствие соединений N-оксида в целевом эфире нежелательно, так как они могут привести к потере цвета продуктом и

веществами, полученными из него. Таким образом, в ректификационную секцию подают стабилизатор, выбранный из соединений фенола, в частности, стабилизатор представляет собой МЕНQ. Этот стабилизатор также используют для стабилизации продукта, следовательно, он не имеет негативного эффекта, и нет необходимости в его удалении на последующих этапах. Предпочтительно, МЕНQ добавляют к потоку циркуляции через конденсаторы и/или его добавляют в обратный поток конденсата, поступающий в дистиллятор. Это осуществляют соответствующим образом путем впрыскивания через форсунку, установленную в центре выходного отверстия испарительной трубки.

Для того, чтобы обеспечить эффективность МЕНQ, в нижнюю часть дистиллятора предпочтительно производили подачу газа, содержащего молекулярный кислород, предпочтительно воздуха, бедного кислородом (5 об.% кислорода в азоте). Эти меры позволяют предотвратить образование полимеров в конденсаторах, испарительных трубках и в дистилляторе или, по меньшей мере, предотвратить его до такой степени, что обеспечивается возможность экономически целесообразной эксплуатации установки без необходимости временного прекращения эксплуатации с целью проведения очистки.

Настоящее изобретение более подробно поясняется следующими примерами и схемами.

На Фиг. 1 приведена принципиальная схема установки для осуществления способа по изобретению.

На Фиг. 2 приведена принципиальная схема дистиллятора для дистилляционной очистки.

На Фиг. 3 показано дифференциальное давление в дистилляторе в соответствии с Фиг. 2, в котором используют испаритель с естественной циркуляцией без нагрева верхней части дистиллятора, в функциональной зависимости от времени.

На Фиг. 4 показана мощность нагрева в дистилляторе в соответствии с Фиг. 2, в котором используют испаритель с естественной циркуляцией с нагревом

верхней части дистиллятора, в виде потребления пара в функциональной зависимости от времени.

На Фиг. 5 показаны дифференциальное давление и мощность нагрева (в виде потребления пара) в дистилляторе в соответствии с Фиг. 2, в котором используют испаритель с принудительной циркуляцией и с нагревом верхней части дистиллятора, в функциональной зависимости от времени.

В соответствии с Фиг. 1, с помощью смешивающего устройства M1 происходит подача алифатической C₁-C₄ карбоновой кислоты, стабилизатора П и кислотного катализатора в виде смеси в реактор R1 через линию 1 и форсунку E1 (не показано на Фиг. 1). Подачу изобутена осуществляют в нижнюю часть реактора R1. Через форсунку E1 производили подачу в реактор R1 несконденсированных парообразных потоков B3 и B6, содержащих изобутен, из конденсаторов C2 и C4. Конденсат из конденсатора W1 обратного потока подают в реактор R1.

В реакторе R1 происходит реакция присоединения изобутена и алифатической C₁-C₄ карбоновой кислоты. Реактор имеет четыре охлаждаемых зоны реакции. Реакционные зоны разделены посредством разделительных пластин, переход из одной реакционной зоны в другую представляет собой отверстие малого сечения. Происходило смешивание реагентов в реакторе с помощью форсунки E1 и в результате завихрений при переходе из одной зоны в следующую.

Жидкий реакционный продукт G1 отводят в верхней части реактора R1 с помощью регулятора уровня, чтобы создать постоянную границу жидкой и газовой фаз. Газовую фазу, состоящую преимущественно из инертных газов, изобутена и незначительных количеств трет-бутилового эфира подают в конденсатор W1 обратного потока через линию 2. Конденсат из конденсатора W1 обратного потока содержит изобутен и акриловую кислоту и подают в реактор R1 через линию 3. Газовую фазу из конденсатора W1 обратного потока отводят из процесса в качестве отходящего газа через линию 4.

Жидкий реакционный продукт G1 отводят через сторону в верхней части реактора R1 и подают при регулировании количества в блок V1 испарения,

состоящий из испарителя с падающей пленкой и сепарационной емкости (отдельно не показаны на Фиг. 1). Давление жидкого реакционного продукта снижается с помощью дроссельного клапана (не показан на Фиг. 1) от значения давления в реакторе до пониженного давления, при котором затем происходит удаление катализатора. В испарителе с падающей пленкой блока V1 испарения происходит частичное выпаривание реакционной смеси, и ее подают далее в сепарационную емкость. Сепарационная емкость предпочтительно включает каплеуловитель для достаточно надежного удаления попавших в реакционную смесь компонентов с высокой температурой кипения, таких как серная кислота и стабилизатор II. Негазообразные компоненты собирают в сепарационной емкости в виде первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1 и охлаждают с помощью внешнего охладителя (не показан на Фиг. 1) для того, чтобы предотвратить обратную реакцию присутствующего трет-бутилового эфира с получением карбоновой кислоты и изобутена.

Часть первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1 подают при регулировании количества в тонкопленочный испаритель V2 для того, чтобы обеспечить дальнейшее удаление карбоновой кислоты или трет-бутилового эфира газообразной форме. Газовая фаза, полученная в тонкопленочном испарителе V2, рециркулируется в сепарационную емкость блока V1 испарения через линию 5, в то время как часть второй жидкой фазы компонентой с высокой температурой кипения SPh2 подают в отстойник A1. Предпочтительно, для предварительного нагрева исходного потока, подаваемого в тонкопленочный испаритель блока V1 испарения, используют подпотоки второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2. Путем варьирования горячих подпотоков можно варьировать состав исходного потока, подаваемого в тонкопленочный испаритель блока V1 испарения, и температуру исходного потока.

Еще одна часть первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1 и еще одна часть второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 рециркулируются в реактор R1 совместно или по отдельности в каждом случае, с регулированием количества фазы, через форсунку

E1 (рециркуляция второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 не показана на Фиг. 1).

В конденсаторах C1 и C2 происходит фракционная конденсация газообразных компонентов из сепарационной емкости блока V1 испарения, пар V1 из конденсатора C1 подают в конденсатор C2: Добавление стабилизатора I2 осуществляют в верхней части конденсатора C1, а стабилизатора I3 – в верхней части конденсатора C2. Для охлаждения конденсатора C1 можно использовать, например, речную воду или охлаждающую воду с такой же температурой, в то время как в конденсаторе C2 используют рассольное охлаждение. Пар V3, конденсация которого не произошла в конденсаторе C2, подают в реактор R1 через форсунку E1.

Конденсаты K1 и K2, полученные в конденсаторах C1 и C2, объединяют и подают в сторону дистилляционной колонны D1. В дистилляционной колонне D1 осуществляют удаление компонентов с низкой температурой кипения, в частности, диизобутена и изобутена. Нижнюю часть дистилляционной колонны D1 нагревают с помощью циркуляционного испарителя (не показан на Фиг. 1), с помощью этого происходит нагнетание части нижнего продукта при циркуляции. Компоненты с низкой температурой кипения V4 удаляют в виде пара в верхней части дистилляционной колонны D1, и происходит их фракционная конденсация в конденсаторах C3 и C4. Пар V5 из конденсатора C3 подают в конденсатор C4. Для охлаждения конденсатора C3 можно использовать, например, речную воду или охлаждающую воду с такой же температурой, в то время как в конденсаторе C4 используют рассольное охлаждение. Пар V6, конденсация которого не произошла в конденсаторе C4, подают в реактор R1 через форсунку E1. Добавление стабилизатора I4 осуществляют в верхней части конденсатора C3. Конденсаты K3 и K4, полученные в конденсаторах C3 и C4, объединяют; один подпоток подают в дистилляционную колонну D1 в качестве обратного потока, а оставшуюся часть подают в отстойник A2.

Нижний поток S1 из дистилляционной колонны D1 подают в сторону дистилляционной колонны D2. Осуществляют дозированное добавление стабилизатора I5 во входное отверстие дистилляционной колонны D2. Нижнюю часть дистилляционной колонны D2 нагревают с помощью циркуляционного

испарителя (не показан на Фиг. 1), через который происходит нагнетание части нижнего продукта при циркуляции. В ходе принудительной циркуляции с помощью насоса в нижнюю часть дистилляционной колонны D2 осуществляют подачу воздуха, бедного кислородом.

В дистилляционной колонне D2 трет-бутиловый эфир отделяют от оставшегося количества алифатической карбоновой кислоты. Как правило, температура кипения карбоновой кислоты выше температуры кипения трет-бутилового эфира, поэтому осуществляют отвод чистого трет-бутилового эфира через верхнюю часть, а карбоновую кислоту получают в нижней части дистилляционной колонны D2. Для того, чтобы избежать конденсации трет-бутилового эфира в верхней части колонны, осуществляли нагрев верхней части колонны с помощью пара. Таким образом, также предотвращают полимеризацию трет-бутилового эфира, которая в некоторых случаях может происходить из-за конденсации. Нижний поток S2 из дистилляционной колонны D2 рециркулируется в реактор R1 через теплообменник (не показан на Фиг. 1) и, при необходимости, через фильтр (не показан на Фиг. 1). Для фильтра может быть предусмотрен канал обвода, чтобы фильтр мог быть снят для очистки или для замены без остановки процесса.

В конденсаторах C5 и C6 происходит фракционная конденсация пара V7 из дистилляционной колонны D2, пар V8 из конденсатора C5 подают в конденсатор C6. Добавление стабилизатора I7 осуществляют в верхней части конденсатора C5, а стабилизатора I8 – в верхней части конденсатора C6. Пар V9, конденсация которого не произошла в конденсаторе C6, отводят из процесса в качестве отходящего газа. Отходящий газ может, например, сбрасываться на факел или в печь для сжигания отходящего газа.

Подпоток объединенных конденсатов P1 и P2 из конденсаторов C5 и C6 подают в конденсаторы C5 и C6 (не показаны на Фиг. 1) или, с добавлением стабилизатора I6, подают в качестве обратного потока в дистилляционную колонну D2. Еще один подпоток объединенных конденсатов P1 и P2 из конденсаторов C5 и C6 отводят из процесса в виде чистого трет-бутилового эфира через теплообменник (не показан на Фиг. 1). Для стабилизации в ходе хранения к

чистому трет-бутиловому эфиру может добавляться дополнительный стабилизатор I9.

В реакторе предпочтительно предусмотрена система быстрой изоляции, опустошения и декомпрессии (SAEES), с помощью которой может осуществляться сброс всего содержимого реактора R1 в случае потери герметичности в вентилируемую сборную емкость (не показана на Фиг. 1). Охлаждение содержимого такой сборной емкости может осуществляться с помощью теплообменного устройства для возможности удаления тепла, выделяющегося в результате дальнейшей реакции. Содержимое сборной емкости может подаваться обратно в процесс в различных точках, в частности, подача может осуществляться в реактор R1, в испаритель V2 с падающей пленкой или в тонкопленочный испаритель блока V1 испарения.

На Фиг. 2 приведен предпочтительный вариант осуществления изобретения, показанный на Фиг. 1. В соответствии с Фиг. 2, нижний поток S1 из дистилляционной колонны D1 подают в сторону дистилляционной колонны D2. Осуществляют дозированное добавление стабилизатора I5 во входное отверстие дистилляционной колонны D2. Подпоток объединенных конденсатов P1 и P2 из конденсаторов C5 и C6 (не показаны на Фиг. 2), с добавлением стабилизатора I6, подают в качестве обратного потока в дистилляционную колонну D2.

Нижнюю часть дистилляционной колонны D2 нагревают с помощью испарителя с принудительной циркуляцией Z1, через который происходит нагнетание части нижнего продукта S2 при циркуляции с помощью насоса V1. Нагретый поток из циркуляционного испарителя рециркулируется через форсунку E2 в дистилляционную колонну D2. Осуществляют подачу воздуха L1, бедного кислородом, в нижнюю часть дистилляционной колонны D2.

В дистилляционной колонне D2 трет-бутиловый эфир отделяют от оставшегося количества алифатической карбоновой кислоты. Как правило, температура кипения карбоновой кислоты выше температуры кипения трет-бутилового эфира, поэтому осуществляют отвод чистого трет-бутилового эфира через верхнюю часть, а карбоновую кислоту получают в нижней части дистилляционной колонны D2. Для того, чтобы избежать конденсации трет-

бутилового эфира в верхней части колонны, осуществляли нагрев верхней части колонны с помощью пара. Таким образом, также предотвращается полимеризация трет-бутилового эфира, которая в некоторых случаях может происходить из-за конденсации. Такая полимеризация также предотвращается путем дозированного добавления ингибитора I10 в испарительную трубку B7 с помощью форсунки D3.

Пример 1

Пример ниже осуществляли в установке в соответствии с Фиг. 1. За исключением случаев, когда указано иное, все процентные соотношения указаны по массе. Осуществляли конверсия метакриловой кислоты и изобутена в трет-бутилметакрилат с добавлением серной кислоты. Производили промывку установки, и ее заполняли воздухом, бедным кислородом (5 об.% кислорода в азоте).

Метакриловую кислоту (ММА, 99,97%, 0,012% уксусной кислоты и 0,011% пропионовой кислоты, 575 кг/ч.) смешивали в смесителе M1 с метакриловой кислотой, рециркулируемой из нижней части дистилляционной колонны D2 (91,35% ММА, 5,15% компонентов с высокой температурой кипения, 3,32% ТВМА, 485 кг/ч.) и с раствором фенотиазина (PTZ) (97,97% ММА, 2,10% PTZ, 0,01 м³/ч.) в качестве стабилизатора I1. Дозированно добавляли серную кислоту (технического качества 96%, 3,7 кг/ч.) с использованием азота (3,5 бар абс.). Кроме того, в смесь подавали подпоток (1500 кг/ч.) жидкой фазы из сепарационной емкости блока V1 испарения.

Жидкие реагенты и возвратные потоки подавали в виде смеси через линию 1, охладитель (кожухотрубная система, 180 м², нержавеющая сталь марки 1.4571, не показан на Фиг. 1) и форсунку E1 в реактор R1, каскадную барботажную колонну. Температура на выходе из охладителя составляла 33°C.

Дозированно добавляли изобутен (402 кг/ч.) непосредственно в нижнюю часть реактора. Кроме того, производили дозированное добавление в реактор R1, через форсунку E1, парообразных потоков B3 и B6, содержащих изобутен, из конденсаторов C2 и C4 (122 м³/ч.), вместе с конденсатом, содержащим трет-бутилметакрилат, из конденсатора W1 обратного потока. Форсунка E1

представляла собой струйную форсунку. В форсунке с помощью движущейся струи давление поднималось приблизительно до 2 бар абс.

Реактор R1 имел четыре реакционные зоны, переход между зонами обеспечивался с помощью отверстия малого сечения (диаметр 24 мм). Каждая из зон была охлаждаемой (зона 1: внешний охладитель, в котором используется речная вода, 121 кВт; зона 2: внешний рассольный охладитель, 28 кВт; зона 3: внутренний рассольный охладитель, 14 кВт; зона 4: внутренний рассольный охладитель, 14 кВт; температура каждого из рассолов составляла -20°C). В реакторе R1 происходила реакция присоединения изобутена и метакриловой кислоты с выделением небольшого количества теплоты ($-37,6$ кДж/моль), при температуре 35°C в зоне 1, 25°C в зоне 2, 20°C в зоне 3 и 16°C в зоне 4 и при давлении 1,92 бар абс.

Происходило смешивание реагентов в реакторе, первоначально с помощью форсунки E1, а затем в результате завихрений при переходе из одной зоны в следующую. В верхней части колонны (зона 4) была установлена граница жидкой и газовой фазы с помощью регулирования уровня в закрытом контуре.

Газовая фаза содержала 41,18% изобутена, 0,74% трет-бутилметакрилата (ТВМА) и инертные газы, осуществляли ее подачу в конденсатор W1 обратного потока через линию 2. Осуществляли конденсацию ТВМА, попавшего в отходящий газ, с помощью конденсатора W1 обратного потока, и ТВМА рециркулировался в реактор R1 через линию 3 в смеси с парами, содержащими изобутен, из конденсаторов C2 и C4 через форсунку E1. Давление в верхней части реактора R1 в линии отходящего газа регулировали до 1,21 бар абс. В нижней части реактора было установлено давление 1,92 бар. Газообразные компоненты из конденсатора W1 обратного потока ($4,37$ м³/ч) отводили из процесса через линию 4.

Жидкий продукт реакции из реактора R1 имел следующий состав:

8,58% изобутен

41,63% МАА

44,00% ТВМА

0,68% диизобутен

2,66% компоненты с высокой температурой кипения

2,10% серная кислота

0,35% прочие компоненты

Жидкий продукт реакции из реактора R1 (3,39 м³/ч., 16 °С) удаляли в верхней части реактора R1 и подавали через сетчатый фильтр корзиночного типа (0,1 м², не показан на Фиг. 1) в испаритель с падающей пленкой (71,5 °С, 309 кВт, 47 м²) блока V1 испарения. С помощью регулирующего клапана закрытого контура (регулирование расхода потока) давление было снижено до 60 мбар абс. В результате испарения части компонентов с низкой температурой кипения образовалась двухфазная смесь. В испарителе с падающей пленкой блока V1 испарения происходило дальнейшее выпаривание двухфазной смеси при регулировании температуры при 55,2°С и 70 мбар абс., и ее подавали далее в сепарационную емкость блока V1 испарения. Сепарационная емкость была оборудована каплеуловителем для достаточно надежного удаления серной кислоты и PTZ.

Негазообразные компоненты в сепарационной емкости блока V1 испарения охлаждали до 2 °С с помощью рассольного охладителя посредством потока с насосной циркуляцией в качестве первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1. В емкости для сепарации, соответственно, температуру смешивания поддерживали приблизительно на уровне 8 - 10 °С. Часть потока с насосной циркуляцией (1500 кг/ч.) первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1 подавали обратно в реактор R1 для рециркуляции серной кислоты. Кроме того, часть потока с насосной циркуляцией первой фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh1 (82 кг/ч.) подавали в тонкопленочный испаритель V2 (4 м², хромоникелемолибденовый сплав 2.4610) для удаления дополнительных количеств ценного продукта (ТВМА, МАА) через верхнюю часть тонкопленочного испарителя V2 (89 °С, 70 мбар абс.).

Нагревание тонкопленочного испарителя V2 осуществляли с помощью пара низкого давления. После выходного отверстия для отвода нижнего продукта тонкопленочного испарителя V2 был подсоединен насос (не показан на Фиг. 1), с помощью которого осуществляли подачу подпотока второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 для сброса в отстойник A1. По пути к отстойнику A1 подпоток второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 охлаждали с 89°C до 35°C. Это осуществляли с помощью обшитой трубы, через которую в противоположном направлении подавали воду с температурой 30°C.

Еще один подпоток второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 из тонкопленочного испарителя блока испарения V2, в свою очередь, смешивали в виде горячего потока рециркуляции непосредственно с исходным потоком, поступающим в тонкопленочный испаритель блока испарения V2. Путем варьирования расхода потока рециркуляции можно было регулировать расход и температуру исходного потока в широком диапазоне. В сочетании с регулированием количества и температуры нагревательного пара тонкопленочный испаритель V2 был способен выдерживать широкий диапазон нагрузок.

Еще один подпоток второй фазы компонентов с высокой температурой кипения SPh2 из тонкопленочного испарителя добавляли к холодному потоку с насосной циркуляцией со стороны всасывания насоса в тонкопленочный испаритель V2, однако в результате этого происходило лишь незначительное нагревание потока с насосной циркуляцией. Исходный поток в тонкопленочный испаритель V2 отводили со стороны нагнетания насоса.

Пар из тонкопленочного испарителя V2 подавали через линию 5 в сепарационную емкость блока V1 испарения. Пар V1 из сепарационной емкости блока V1 испарения (при температуре приблизительно 68°C) имел следующий состав:

57%	ТВМА
24%	ММА
16%	изобутен
3%	прочие компоненты

Осуществляли фракционную конденсацию пара В1, для этой цели его подавали в верхнюю часть конденсатора С1 (кожухотрубный теплообменник, 75 м², охлаждение: речная вода (27 °С), 60 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571). В конденсаторе С1 подаваемую смесь охлаждали до 29 °С.

Пар В2 из конденсатора С1 (содержащий приблизительно 35% ТВМА, 5% МАА, 60% изобутена) подавали в верхнюю часть конденсатора С2 (кожухотрубный теплообменник, 30 м², охлаждение: охлаждающий рассол (-20°С), 60 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571). Конденсат К2 из конденсатора С2 (содержит приблизительно 86% ТВМА, 5% МАА, 4% изобутена, приблизительно -17 °С) объединяли в емкости (не показана на Фиг. 1) с конденсатом К1 из конденсатора С1. Пар В3 из конденсатора С2 (содержащий приблизительно 95% изобутена) смешивали с помощью насоса (не показан на Фиг. 1) с паром В6 из конденсатора С4 и рециркулировали в реактор R1.

Конденсат К1 из конденсатора С1 (содержит приблизительно 68% ТВМА, 28% МАА, 0,7% изобутена) объединяли в емкости (не показана на Фиг. 1) с конденсатом К2 из конденсатора С2. Объединенный конденсат из С1 и С2 имел следующий состав:

68,09% ТВМА
28,17% МАА
1,13% диизобутен
0,74% изобутен
0,61% прочие компоненты

Подпоток объединенных конденсатов из С1 и С2 подавали вместе с раствором 4-гидрокси-ТЕМРО (4-НТ) (2% в ТВМА) в качестве стабилизатора I2 в верхнюю часть конденсатора С1; в свою очередь, его подпоток подавали в качестве стабилизатора I3 в верхнюю часть конденсатора С2.

Еще один подпоток объединенных конденсатов из конденсаторов С1 и С2 подавали в дистилляционную колонну D1 (40 двухпоточных тарелок, 91 °С в нижней части колонны, 120 мбар абс. в шлемовой части колонны) в тарелку 23. Нагрев дистилляционной колонны D1 осуществляли с помощью испарителя с естественной циркуляцией (4 бар абс., пар). Температуру дистилляционной

колонны D1 регулировали с помощью регулирующего клапана в линии обратного потока. Давление вакуума регулировали с помощью регулирующего клапана в линии всасывания в вакуумный блок.

Осуществляли фракционную конденсацию пара В4 из дистилляционной колонны D1, для этой цели его подавали в конденсатор С3 (кожухотрубный теплообменник, 110 м², охлаждение: речная вода (27 °С), 120 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571). В конденсаторе С3 подаваемую смесь охлаждали до 29 °С. Конденсат К3 из конденсатора С3 объединяли в емкости с конденсатом К4 из конденсатора С4.

Пар В5 из конденсатора С3 подавали в конденсатор С4 (кожухотрубный теплообменник, 8 м², охлаждение: охлаждающий рассол (-20°С), 120 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571) и охлаждали до -2°С. Конденсат К4 из конденсатора С4 объединяли в емкости (не показана на Фиг. 1) с конденсатом К3 из конденсатора С3. Пар В6 из конденсатора С4 (65,12 м³/ч., 62,94% изобутена) смешивали с помощью насоса (не показан на Фиг. 1) с паром В3 из конденсатора С2 и конденсатом из конденсатора W1 обратного потока и рециркулировали в реактор R1.

Подпоток объединенных конденсатов С3 и С4 подавали в верхнюю часть дистилляционной колонны D1; в свою очередь, его подпоток подавали в качестве смеси с раствором 4-НТ (2% в ТВМА) в качестве стабилизатора I4 в верхнюю часть конденсатора С3.

Нижний продукт из дистилляционной колонны 1 имел следующий состав:

69,63% ТВМА

28,65% МАА

1,72% прочие компоненты

Нижний продукт S1 из дистилляционной колонны D1 смешивали с раствором 4-НТ (2% в ТВМА) в качестве стабилизатора I5 и подавали в дистилляционную колонну D2 (40 двухпоточных тарелок, 99 °С в нижней части колонны, 60 мбар абс. в шлемовой части колонны) в тарелку 18. Нагрев дистилляционной колонны D2 осуществляли с помощью испарителя с циркуляцией (4 бар абс., пар). В испарителе использовали естественную или

принудительную циркуляцию (см. варианты 1 – 3). Температуру дистилляционной колонны D2 регулировали с помощью регулирующего клапана в линии обратного потока. Давление вакуума регулировали с помощью регулирующего клапана в линии всасывания в вакуумный блок.

В нижнюю часть дистилляционной колонны D2 производили дозированное добавление воздуха, бедного кислородом, 6 м³/ч. (5 об.% кислорода в азоте).

Осуществляли фракционную конденсацию пара В7 из дистилляционной колонны D2 (содержащего 99,83% ТВМА), для этой цели его подавали в конденсатор С5 (кожухотрубный теплообменник, 72 м², охлаждение: речная вода (27 °С), 60 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571). В конденсаторе С5 подаваемую смесь охлаждали до 29 °С. Конденсат Р1 из конденсатора С5 объединяли в емкости (не показана на Фиг. 1) с конденсатом Р2 из конденсатора С6.

Пар В8 из конденсатора С5 подавали в верхнюю часть конденсатора С6 (кожухотрубный теплообменник, 12 м², охлаждение: охлаждающий рассол (-20°С), 55 мбар абс., нержавеющая сталь марки 1.4571) и охлаждали до -17°С. Конденсат Р2 из конденсатора С6 объединяли в емкости (не показана на Фиг. 1) с конденсатом Р1 из конденсатора С5 в качестве продукта. Пар В9 из конденсатора С6 отводили из процесса с помощью насоса (не показан на Фиг. 1).

Подпоток объединенных конденсатов Р1 и Р2 из конденсаторов С5 и С6 подавали в дистилляционную колонну D2 в качестве обратного потока с добавлением раствора 4-метоксифенола (МЕНQ, 2% в ТВМА) в качестве стабилизатора I6. Другие подпотки объединенных конденсатов Р1 и Р2 из конденсаторов С5 и С6 подавали в конденсаторы С5 и С6 соответственно с добавлением раствора 4-метоксифенола (МЕНQ, 2% в ТВМА) в качестве стабилизаторов I7 и I8.

В этом случае стабилизацию колонны осуществляли с использованием высокого содержания МЕНQ, в то время как содержание 4-метоксифенола в конденсаторах С5 и С6 составляло 15 +/- 5 ч./млн.. Для того, чтобы избежать конденсации ТВМА в верхней части дистилляционной колонны D2, что также

может привести к полимеризации ТВМА, осуществляли нагрев верхней части колонны с помощью пара (4 бар абс.).

Еще один подпоток объединенных конденсатов P1 и P2 из конденсаторов C5 и C6 после повышения давления до 4 бар абс. охлаждали до 20°C с помощью теплообменника (спиральный теплообменник, охлаждение: охлаждающий рассол (-20°C), не показан на Фиг. 1) и отводили из процесса в качестве продукта. Его подпоток использовали в качестве растворителя для стабилизаторов 4-НТ и МЕНQ.

Продукт имел следующий состав:

99,68% ТВМА

0,30% изобутен

100 ч./млн. кислота (МАО, уксусная кислота, пропионовая кислота)

17 ч./млн. МЕНQ

Нижний продукт S2 из дистилляционной колонны D2 (содержащий 91,35% МАО) после повышения давления до 4 бар абс. охлаждали до 35°C с помощью теплообменника (спиральный теплообменник, 5 м², охлаждение: теплая вода, нержавеющая сталь марки 1.4571, не показан на Фиг. 1), и подпоток объединяли с исходным потоком метакриловой кислоты и подавали в реактор R1.

Пониженное давление, необходимое в блоке V1 испарения и расположенных далее блоках, создавали с помощью вакуумного блока. Использовали шестеренчатые поршневые компрессоры без смазочного масла.

Для получения стабилизатора раствор фенотиазина, метакриловой кислоты в чистом виде вначале подавали в емкость для перемешивания (нагреваемую в трубе с помощью воды, 30°C, вентилируемую). Подачу PTZ осуществляли в твердом виде в емкость, в которой происходило перемешивание, через станцию опорожнения и через пневматическую систему переноса мелкодисперсных продуктов с помощью понижения давления с использованием насоса. Производили добавление небольших количеств воздуха, бедного кислородом (5 об.% кислорода в азоте). При перемешивании производили растворение PTZ, и раствор PTZ подавали в резервуарную емкость (нагреваемую в трубе с помощью

воды, 30°C, вентилируемую), из которой осуществляли его дозированное добавление в процесс.

Для получения стабилизатора раствор 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-пиперидина, трет-бутилметакрилата (из объединенных конденсатов Р1 и Р2 из конденсаторов С5 и С6) вначале подавали в емкость для перемешивания (вентилируемую). Подачу 4-НТ осуществляли в твердом виде в емкость, в которой происходило перемешивание, через станцию опорожнения и через пневматическую систему переноса мелкодисперсных продуктов с помощью понижения давления с использованием насоса. Производили добавление небольших количеств воздуха, бедного кислородом (5 об.% кислорода в азоте). При перемешивании производили растворение 4-НТ, и раствор 4-НТ подавали в резервуарную емкость (вентилируемую), из которой осуществляли его дозированное добавление в процесс.

Для получения стабилизатора раствор 4-метоксифенола, трет-бутилметакрилата (из объединенных конденсатов Р1 и Р2 из конденсаторов С5 и С6) вначале подавали в емкость для перемешивания (вентилируемую). Подачу МЕНQ осуществляли в твердом виде в емкость, в которой происходило перемешивание, через станцию опорожнения и через пневматическую систему переноса мелкодисперсных продуктов с помощью понижения давления с использованием насоса. Производили добавление небольших количеств воздуха, бедного кислородом (5 об.% кислорода в азоте). При перемешивании производили растворение МЕНQ, и раствор МЕНQ подавали в резервуарную емкость (вентилируемую), из которой осуществляли его дозированное добавление в процесс.

В рассольных охладителях рассол находился в рабочем контуре. Охлаждение рассола до -20°C осуществляли в аммиачной холодильной системе, и затем его подавали в соответствующие технологические элементы. После этого рассол гомогенизировали в резервуаре для рассола и подавали с помощью насоса обратно в аммиачную холодильную систему. Система рассола включала компенсационную емкость, покрытую воздухом, бедным кислородом (5 об.% кислорода в азоте).

Полученный в процессе не утилизируемый газ проходил через сепаратор, и несконденсировавшиеся компоненты сжигали в защищенном факеле, в то время как конденсат утилизировали.

Очевидно, что с помощью процесса можно производить трет-бутилметакрилат высокой степени чистоты (в данном случае – 99,68%), причем одновременно осуществляют энергетически благоприятное удаление изобутена, который можно выделять с высокой эффективностью сепарации из этерификационной смеси.

Пример 1 - Вариант 1

Процесс осуществляли в соответствии с Примером 1. Дистилляционную очистку осуществляли с использованием испарителя с естественной циркуляцией (4 бар абс. пар, 114 труб) без дополнительного нагревания стенок в верхней части.

Температура в нижней части

этапа дистилляционной очистки: приблизительно 102°C

Температура в верхней части этапа

дистилляционной очистки: приблизительно 58°C

Температура стенок в верхней части: приблизительно 53 °C

Коэффициент обратного потока: 3,1

Нагревание пара для испарителя

с естественной циркуляцией: приблизительно 400 кг/ч.

Дифференциальное давление в колонне: приблизительно 55 мбар

Производили исследование дифференциального давления в колонне D2 очистки в функциональной зависимости от времени. Считается, что дифференциальное давление и мощность нагрева являются показателями степени полимеризации в колонне. За период продолжительностью приблизительно 8 дней наблюдалось повышение дифференциального давления в колонне D2 очистки приблизительно с 55 мбар до приблизительно 110 мбар (Фиг. 3). Причиной увеличения давления была конденсация газообразных продуктов на поверхностях в верхней части колонны, эти продукты образовывали нестабилизированные жидкие фазы, подверженные полимеризации, что приводило к появлению отложений на поверхностях в верхней части колонны.

Также в испарителе с естественной циркуляцией наблюдалось понижение эффективности нагрева (теплопередачи). Требуемое количество пара, используемого для нагрева, увеличили приблизительно с 400 кг/ч. до приблизительно 500 кг/ч.

Верхние две тарелки колонны снимались и требовали очистки, так как они были покрыты кусками полимера. Приблизительно 30% от внутренних труб испарителя были засорены полимером и также требовали очистки, требующей больших затрат и усилий.

Пример 1 – Вариант 2

Процесс осуществляли в соответствии с Примером 1. Дистилляционную очистку осуществляли с использованием испарителя с естественной циркуляцией (4 бар абс. пар, 114 труб) с нагреванием стенок в верхней части с помощью оболочки из полужакрытой трубы (110°C, 1,5 бар).

Температура в нижней части

этапа дистилляционной очистки: приблизительно 102°C

Температура в верхней части

этапа дистилляционной очистки: приблизительно 58°C

Температура стенок в верхней части: приблизительно 66 °C

Коэффициент обратного потока: 3,1

Нагревание пара для испарителя

с естественной циркуляцией: приблизительно 400 кг/ч.

Дифференциальное давление в колонне: приблизительно 55 мбар

Производили исследование мощности нагрева испарителя с естественной циркуляцией в функциональной зависимости от времени. Считается, что мощность нагрева является показателем степени полимеризации в колонне. В испарителе с естественной циркуляцией наблюдалось понижение мощности нагрева (теплопередачи). Требуемое количество пара, используемого для нагрева, увеличили приблизительно с 400 кг/ч. до приблизительно 500 кг/ч.

Через 15 дней процесс необходимо было прервать. Верхнюю часть колонны открыли, отложения полимеров не были обнаружены ни в верхней части

Формула изобретения

1. Способ непрерывного получения трет-бутилового эфира этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты, включающий следующие этапы:

- a) реакцию этилен-ненасыщенной карбоновой кислоты с изобутиеном в присутствии кислотного катализатора с получением этерификационной смеси;
- b) удаление кислотного катализатора;
- c) удаление компонентов с низкой температурой кипения; и
- d) подачу жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, в дистиллятор, где ее подвергают очистке путем дистилляции, при этом:
 - d1) в дистилляторе происходит разделение жидкости, содержащей трет-бутиловый эфир, на газообразный верхний продукт, содержащий трет-бутиловый эфир, и жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту;
 - d2) происходит, по меньшей мере, частичная конденсация газообразного верхнего продукта, содержащего трет-бутиловый эфир, и, по меньшей мере, частичная рециркуляция конденсата в дистиллятор в качестве обратного потока;
 - d3) происходит, по меньшей мере, частичная рециркуляция жидкого нижнего продукта, содержащего карбоновую кислоту, на этап a);
 - d4) жидкий нижний продукт, содержащий карбоновую кислоту, отводят и подают в нагревательное устройство; из нагревательного устройства отводят перегретый жидкий поток рециркуляции, который спускается в дистиллятор; и
 - d5) по меньшей мере, в верхней части дистиллятора происходит нагревание его стенок, контактирующих с паром, по меньшей мере, в некоторых точках, и/или такие стенки, по меньшей мере, в некоторых точках имеют теплоизоляцию.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что этилен-ненасыщенную карбоновую кислоту выбирают из акриловой и метакриловой кислоты.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что содержание уксусной кислоты в этилен-ненасыщенной карбоновой кислоте составляет менее 300 ч./млн., а содержание пропионовой кислоты – менее 300 ч./млн..

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, **отличающийся тем**, что:

d1') жидкий нижний продукт проходит через устройство, в котором происходит его очистка от твердых примесей.

5. Способ по п. 3, **отличающийся тем**, что устройство представляет собой фильтр.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что нагревательное устройство представляет собой кожухотрубный теплообменник, в котором происходит непрямой теплообмен с нагревательной средой.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что спуск перегретого потока рециркуляции происходит через ограничитель потока, который выбирают из гасителя энергии потока, клапана, сужающегося патрубка, перфорированной пластины, форсунки, капиллярной трубки или комбинаций указанных устройств.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что кислотный катализатор представляет собой неорганическую кислоту.

9. Способ по любому из пунктов 1 - 7, **отличающийся тем**, что кислотный катализатор представляет собой органическую кислоту.

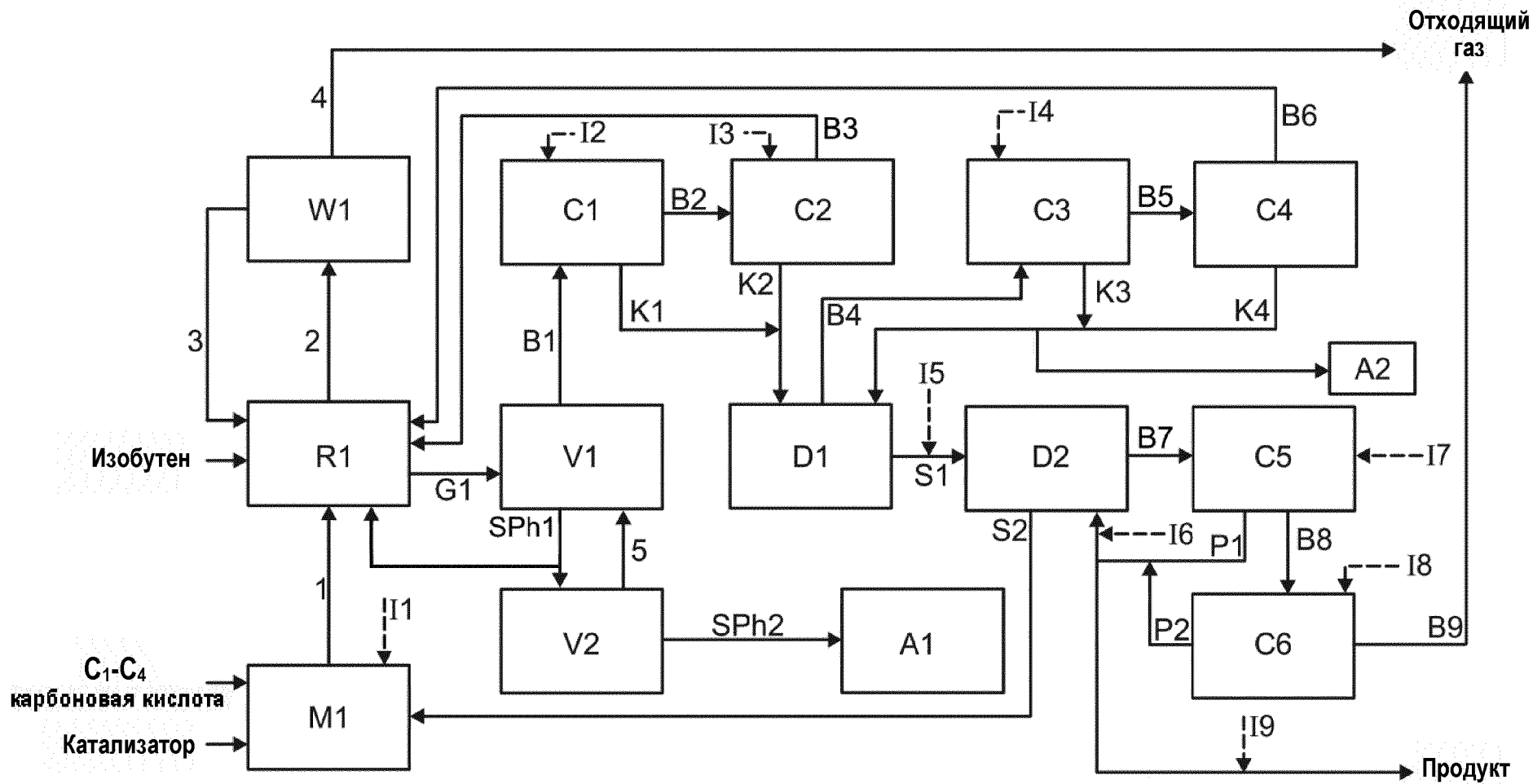
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что содержание кислотного катализатора в этерификационной смеси составляет 0,1 - 10 мас. %.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что реакцию на этапе а) осуществляют в присутствии стабилизатора, выбранного из фенотиазинов.

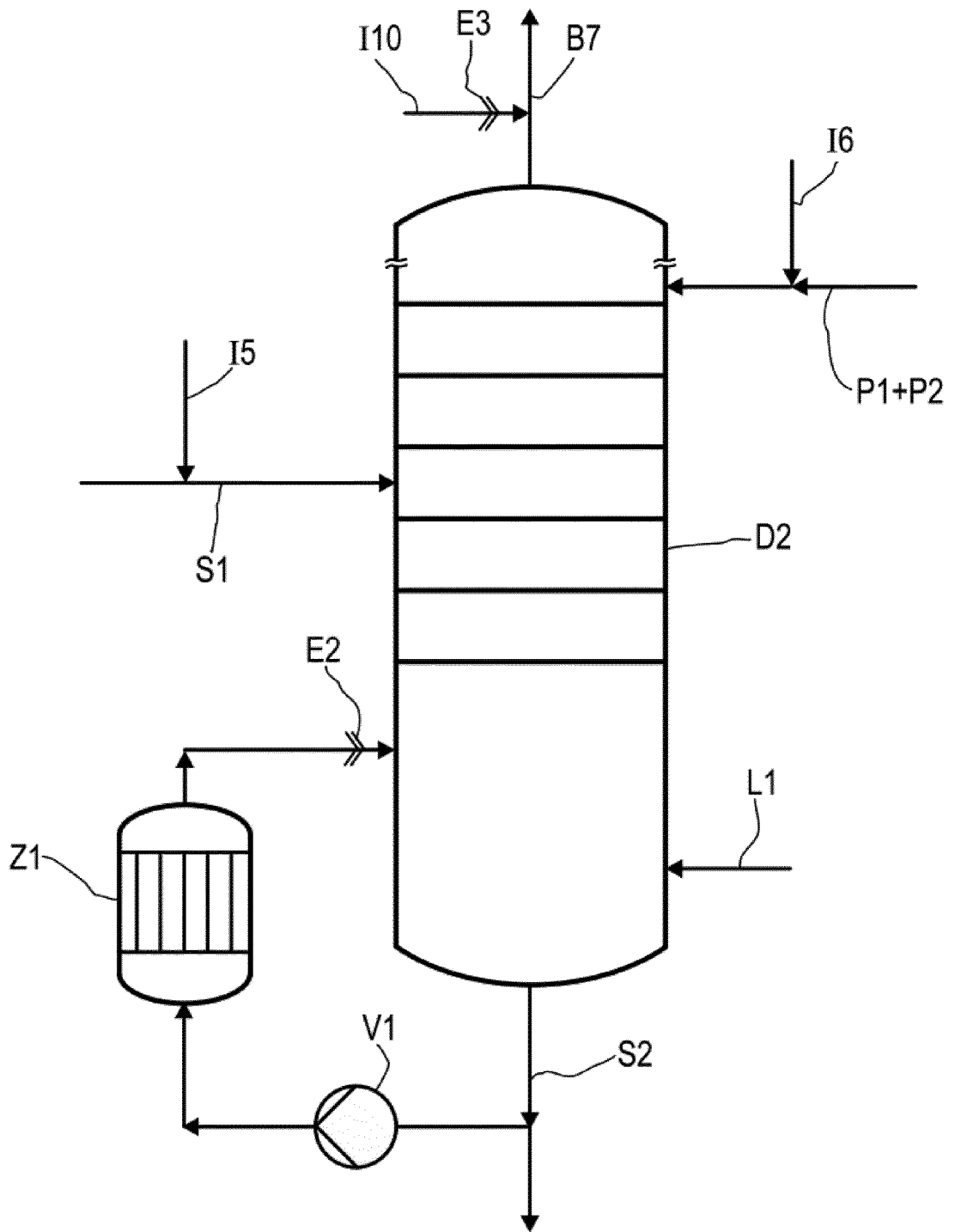
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что стабилизатор выбирают из соединений фенола, при этом стабилизатор подают в ректификационную секцию дистиллятора.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что стабилизатор выбирают из соединений N-оксида, при этом стабилизатор подают во входное отверстие дистиллятора.

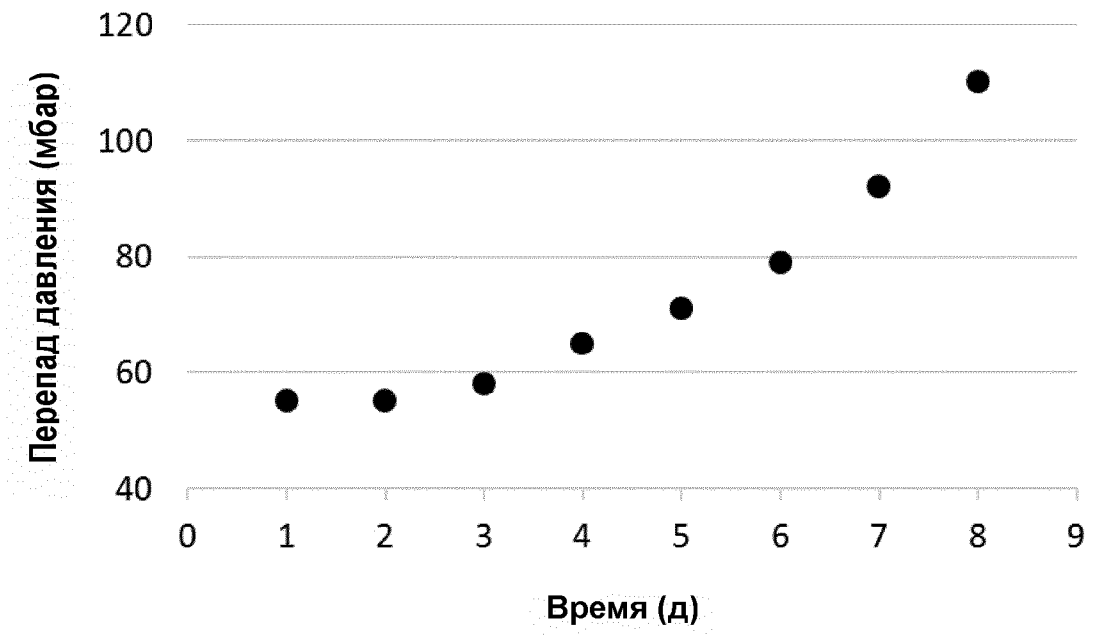
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что объемное соотношение кислорода и азота во всех газовых смесях, используемых на этапах а) – d), находится в диапазоне 0,03 - 0,11.



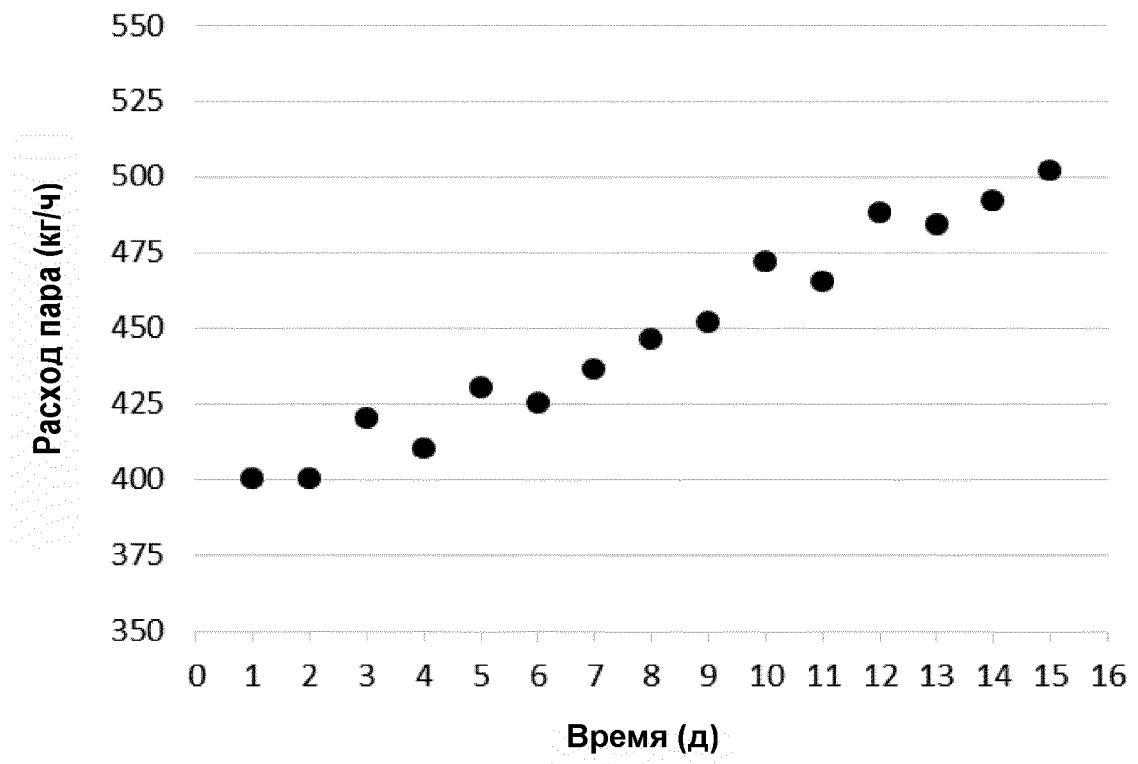
Фиг. 1



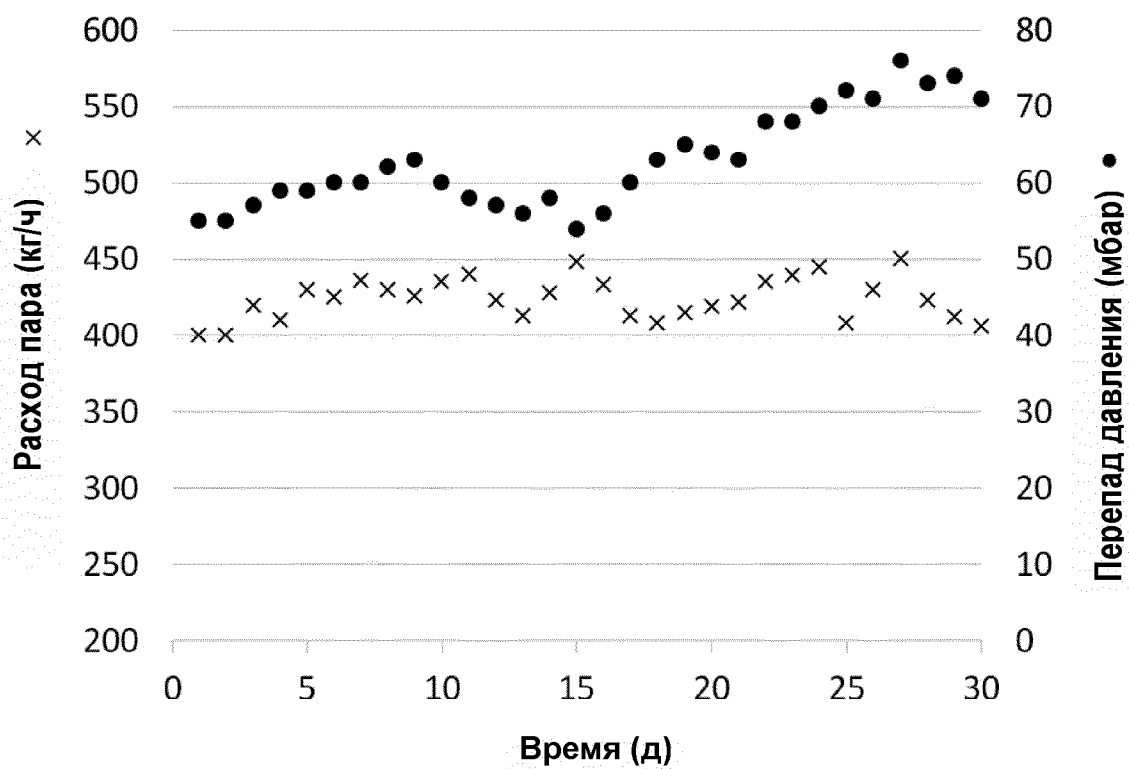
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5