

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

**B01D 3/14**

B01D 3/32

C07C 51/16

C07C 57/04

[21] 申请号 200480000619.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1697675A

[22] 申请日 2004.9.7

[21] 申请号 200480000619.7

[30] 优先权

[32] 2004.5.17 [33] JP [31] 146169/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/012979 2004.9.7

[87] 国际公布

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.31

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京东都

[72] 发明人 矢田修平 小川宁之 铃木芳郎  
神野公克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 6 页

[54] 发明名称 用于处理易聚合化合物的设备和用于生产易聚合化合物的装置

[57] 摘要

冷凝器(20)包括:管板(33)的上表面,其上丙烯酸可在冷凝器(20)内部冷凝;用于在管板(33)上散布聚合抑制剂的喷洒器(35);用于给喷洒器(35)供应聚合抑制剂的第一聚合抑制剂供应管(28);和用于在预定位置支撑喷洒器(35)的支撑物(36)。支撑物(36)在冷凝器(20)的外部支撑第一聚合抑制剂供应管(28)。通过使用简单结构防止易聚合化合物在冷凝器中聚合,本发明能使具有冷凝器的装置长时间稳定连续运行,将易聚合化合物的蒸汽供应给该冷凝器。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于处理易聚合化合物的设备，向该设备中供应易聚合化合物的蒸汽，该设备包括：
- 5        冷凝部件，其中易聚合化合物可以在设备内部冷凝；  
      冷凝部件用的散布器，用于在该冷凝部件上散布聚合抑制剂；  
      聚合抑制剂供应管，用于向冷凝部件用的散布器供应聚合抑制剂；和  
      支撑元件，用于在设备内部预定位置处支撑冷凝部件用的散布器，其  
      中
- 10       该支撑元件是用于在设备外部支撑聚合抑制剂供应管的元件。
2. 一种用于处理易聚合化合物的设备，向该设备中供应易聚合化合物的蒸汽，该设备包括：
- 冷凝部件，其中易聚合化合物可在设备内部冷凝；  
      冷凝部件用的散布器，用于在该冷凝部件上散布聚合抑制剂；
- 15       聚合抑制剂供应管，用于向冷凝部件用的散布器供应聚合抑制剂；和  
      支撑元件，用于在设备内部预定位置处支撑冷凝部件用的散布器，其  
      中
- 该支撑元件是用于在设备内部支撑聚合抑制剂供应管的元件；和  
      该设备还包含支撑元件用的散布元件，用于在该支撑元件上散布聚合
- 20       抑制剂。
3. 根据权利要求1或2所述的用于处理易聚合化合物的设备，其中该设备是冷凝器。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的用于处理易聚合化合物的设备，其中所述散布器是喷洒器。
- 25       5. 根据权利要求1至4中任一项所述的用于处理易聚合化合物的设备，其中所述易聚合化合物为至少一种选自(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的化合物。
6. 一种用于生产易聚合化合物的装置，其中该装置包含权利要求1至5中任一项所述的用于处理易聚合化合物的设备。
- 30       7. 根据权利要求6所述的用于生产易聚合化合物的装置，其中所述装置是用于易聚合化合物的蒸馏装置或蒸发装置。

---

8. 根据权利要求6或7所述的用于生产易聚合化合物的装置,其中所述易聚合化合物包含至少一种选自(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的化合物。

## 用于处理易聚合化合物的设备和 用于生产易聚合化合物的装置

5

### 技术领域

本发明涉及：适用于塔设备如用于易聚合化合物的蒸馏塔和蒸发塔的用于处理易聚合化合物的设备，及用于生产易聚合化合物的装置。本发明更具体地涉及：适用于配备塔顶气体冷凝器或排放气(vent gas)冷凝器的塔设备的用于处理易聚合化合物的设备；及用于生产易聚合化合物的装置。

10

### 背景技术

用于生产易聚合化合物如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的设备采用塔设备如用于粗(甲基)丙烯酸或粗(甲基)丙烯酸酯的蒸馏塔，或者用于通过分解高沸点物质回收(甲基)丙烯酸等的分解反应蒸馏塔。

15

在这些塔设备中，可以在用于液化的塔顶气体冷凝器中冷却并液化部分或全部的塔顶气体，从而形成冷凝液或馏分。另外，可以在排放气冷凝器中冷却在塔顶气体冷凝器中不能冷凝的含有有用物质的气体(排放气)，从而回收该有用物质。

20

当气态易聚物质在冷凝器中冷凝并液化时，会形成无聚合抑制剂的少抑制剂(inhibitor-less)溶液。因此，这种用于处理易聚物质的冷凝器通常采用向冷凝器中喷洒含有聚合抑制剂的溶液的方法来抑制在冷凝液中形成聚合产物，因而在冷凝液中包括聚合抑制剂(例如，参见 JP-2000-344688A)。

当配备这样一种用于喷洒含有聚合抑制剂的溶液的常规喷洒器(spray)时，配备带有支撑物(supporter)的、用于将含有聚合抑制剂的溶液引入喷洒器的管路，该支撑物用来抑制因液体流动体积、管重量等引起的在使用时管和喷洒器的震动。

25

例如，如图5所示，在常规垂直固定管板式冷凝器50(从上方供给其含有易聚合化合物的气体)中，支撑物54从冷凝器50内部的下面支撑聚合抑制剂供应管53，其将聚合物抑制剂供应给喷洒器52使得聚合抑制剂从管板51上的喷洒器52喷洒到管板51的整个上表面上，该管板划分了气体通道

30

和冷却介质通道。另外，如图6所示，支撑物55从冷凝器50的内部的上方支撑聚合抑制剂供应管53。在冷却管56中冷凝供给冷凝器50的气体。

5 由于冷凝液不含聚合抑制剂，冷凝液容易形成聚合产物。因此为了抑制聚合，将含有聚合抑制剂的液体经聚合抑制剂供应管53从喷洒器52喷洒在管板51上。从而防止在管板51上形成聚合产物。另外，含有聚合抑制剂的液体流入冷却管56中，由此将聚合抑制剂供应给在冷却管56内形成的冷凝液。

10 上述常规冷凝器通常配备在冷凝器的内部以避免受到输送操作或冷凝器拆卸和清洗操作的干扰。然而，易聚合化合物可能在支撑物上冷凝，从而形成聚合产物。

更具体地，流经聚合抑制剂供应管53(和支撑物54或55保持接触)的液体的温度通常比供给冷凝器50的含有易聚合化合物的气体的温度低。这样支撑物54或55被冷却下来，并在支撑物54或55上形成不含聚合抑制剂的冷凝液，从而可能形成聚合产物。

15

### 发明内容

本发明的目的是提供一种能通过用简单结构防止易聚合化合物在冷凝器中聚合，而使冷凝器长时间稳定连续运行的设备，其中将易聚合化合物的蒸汽供应给冷凝器。

20 本发明的发明人集中研究并发现可以如下防止聚合产物的形成：(1)在不形成冷凝液的冷凝器的外部配备支撑物。(2)当在冷凝器的外部配备支撑物而强度不够的情况下，需要在冷凝器的内部配备支撑物。在冷凝器内部配备支撑物的情况下，在支撑物上也要喷洒含有聚合抑制剂的溶液。

25 也就是说，本发明为：用于处理易聚合化合物的处理设备(向该设备供应易聚合化合物的蒸汽)，包含：冷凝部件，其中易聚合化合物可在处理设备的内部冷凝；冷凝部件用的散布器(spreader)，用于将聚合抑制剂散布在冷凝部件上；聚合抑制剂供应管，用于给冷凝部件用的散布器供应聚合抑制剂；和支撑元件(support means)，用于在处理设备内部预定位置处支撑冷凝部件用的散布器，其中该支撑元件是用于在处理设备外部支撑聚合抑制剂供应管的元件；以及具有所述处理设备的用于生产易聚合化合物的装置。

30

### 附图说明

图 1 是本发明一实施方式的冷凝器的上部分的纵向截面图。

图 2 是本发明另一实施方式的冷凝器的上部分的纵向截面图。

5 图 3 是本发明又一实施方式的冷凝器的上部分的纵向截面图。

图 4 是作为本发明的生产装置实例的蒸馏塔的示意图。

图 5 是一例常规冷凝器的上部分的纵向截面图。

图 6 是另一例常规冷凝器的上部分的纵向截面图。

### 10 具体实施方式

在下文中，将更详细地描述本发明。

根据本发明用于处理易聚合化合物的处理设备是用于处理易聚合化合物的设备，向该设备中供应易聚合化合物的蒸汽，该设备包括：冷凝部件 (condensation part)，其中易聚合化合物可在处理设备内部冷凝；冷凝部件用的散布器，用于将聚合抑制剂喷洒在冷凝部件上；聚合抑制剂供应管，用于给冷凝部件用的散布器供应聚合抑制剂；和支撑元件，用于在处理设备内部预定位置处支撑冷凝部件用的散布器，其中(1)该支撑元件是用于在处理设备外部支撑聚合抑制剂供应管的元件，或者(2)该支撑元件是用于在处理设备内部支撑聚合抑制剂供应管的元件，以及该处理设备还包含支撑元  
15 件用的散布元件，用于将聚合抑制剂散布至支撑元件。

只要该化合物在一些条件下(如加热)易发生聚合反应，本发明所用的易聚合化合物没有特别限制。本发明典型的易聚合化合物是至少选自丙烯酸、甲基丙烯酸，及其酯类的一种化合物。丙烯酸酯类的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基  
25 己酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和丙烯酸甲氧基乙酯。甲基丙烯酸酯类的例子包括与上述丙烯酸酯类相似的化合物。

只要向设备中供应易聚合化合物的蒸汽，处理设备没有特别限制。可以将部分包含易聚合化合物蒸汽的物质或易聚合化合物蒸汽本身供应给处理设备。这一处理设备的例子包括冷凝器、蒸馏塔、泵、罐和管。

30 只要其为处理设备内部的部件，在该冷凝部件中冷却易聚合化合物的蒸汽并可存在不含聚合抑制剂的易聚合化合物液体，冷凝部件没有特别限

制。该冷凝部件包括温度可低于易聚合化合物蒸汽温度的部件，在该部件处易聚合化合物的蒸汽趋于凝聚。这一冷凝部件的例子包括：冷凝器的管板或冷却管；蒸馏塔中塔顶部分或其附近的塔盘(tray)；储罐的底部；泵或管中所配备的弯头部分或阀门。

5 本发明更有效地适用于其中通过易聚合化合物蒸汽的冷凝而易于形成不含聚合抑制剂的易聚合化合物液体的处理设备。这一处理设备的例子包括公知的冷凝器(热交换器)，其中通过热传导元件划分为用于冷却介质流的冷却介质通道和用于包含易聚合化合物蒸汽的气体的通道。

10 只要其是在冷凝器中散布聚合抑制剂的设备，冷凝部件用的散布器没有特别限制。该冷凝部件用的散布器的例子包括水喷淋器如水喷淋喷管，和喷洒器如喷雾嘴。就大散布面积和防止聚合抑制剂过量散布而论，本发明优选喷洒器。

15 只要其为用于给冷凝部件用的散布器供应聚合抑制剂的管路，聚合抑制剂供应管没有特别限制。该聚合抑制剂供应管可采用根据条件如处理设备中的环境和聚合抑制剂的供给量而选择的公知的管。

只要该抑制剂能抑制易聚合化合物形成聚合产物，本发明所用的聚合抑制剂没有特别限制。该聚合抑制剂的例子包括丙烯酸铜、二硫代氨基甲酸铜类、苯酚类化合物和吩噻嗪类化合物。

20 二硫代氨基甲酸铜类的例子包括：二烷基二硫代氨基甲酸铜，如二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丙基二硫代氨基甲酸铜和二丁基二硫代氨基甲酸铜；环亚烷基二硫代氨基甲酸铜，如亚乙基二硫代氨基甲酸铜(copper ethylene dithiocarbamate)、四亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper tetramethylene dithiocarbamate)、五亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper pentamethylene dithiocarbamate)和六亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper hexamethylene dithiocarbamate)；和环氧二亚烷基二硫代氨基甲酸铜如氧联二亚乙基二硫代氨基甲酸铜(copper oxydiethylene dithiocarbamate)。

苯酚类化合物的例子包括氢醌、对甲氧基苯酚(methoquinone)、连苯三酚、邻苯二酚(catechol)、间苯二酚、苯酚和甲酚。

30 吩噻嗪类化合物的例子包括吩噻嗪、双-( $\alpha$ -甲基苄基)吩噻嗪、3,7-二辛基吩噻嗪和双-( $\alpha$ -二甲基苄基)吩噻嗪。

根据各种条件如易聚合化合物的种类选择本发明使用的聚合抑制剂。

聚合抑制剂可以按原样使用或作为要处理的易聚合化合物的溶液来使用，或者作为不影响易聚合化合物处理的用于散布的溶剂如另一合适的溶剂来使用。根据工艺，要散布的聚合抑制剂可含有不同于上述化合物的物质，但其种类和用量以基于该物质不影响易聚合化合物处理这一条件进行选择。

5 只要该元件是用于支撑聚合抑制剂供应管使得冷凝部件用的散布器在处理设备内部的预定位置得到支撑的元件，支撑元件没有特别限制。这一元件可以采用用于支撑管的公知元件如横臂(crossarm)、支柱(brace)或夹板(strap)。术语“在处理设备内部的预定位置”是指冷凝部件用的散布器能将

10 聚合抑制剂喷洒在整个冷凝部件上的位置。

只要其是用于将聚合抑制剂喷洒在处理设备内部所配备的整个支撑元件上的元件，支撑元件用的散布元件没有特别限制。该支撑元件用的散布元件可以由上述散布器或喷洒器及管组成以便向其中供应聚合抑制剂。

本发明提供用于生产易聚合化合物、包含上述处理设备的生产装置。

15 只要该装置包括所述处理设备并能生产易聚合化合物，生产装置没有特别限制。该生产装置可以采用通常用于生产易聚合化合物的装置。

可以通过公知的生产方法生产易聚合化合物。生产丙烯酸和丙烯酸酯的方法的例子包括下列(1)至(3)。

(1)一种方法包括：用于通过丙烷、丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化生

20 产丙烯酸的氧化步骤；用于通过将氧化步骤中形成的含有丙烯酸的气体与水接触，以丙烯酸水溶液收集丙烯酸的收集步骤；用于通过采用合适的萃取溶剂从在收集步骤获得的丙烯酸水溶液中萃取丙烯酸的萃取步骤；用于从获得的萃取液体中分离丙烯酸和溶剂的分离步骤；用于通过蒸馏等方法精制分离的丙烯酸的精制(purify)步骤；用于通过将从上述步骤中回收的含

25 有丙烯酸 Michael 加成物和每步使用的聚合抑制剂的高沸点液体作为原料供给分解反应塔，以回收有用物质的回收步骤；和用于将回收的有用物质供应给收集步骤之后的任何步骤的循环步骤。

(2)一种方法包括：用于通过丙烷、丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化生

30 产丙烯酸的氧化步骤；用于通过将氧化步骤中形成的含有丙烯酸的气体与水接触，以丙烯酸水溶液收集丙烯酸的收集步骤；用于通过在共沸分离塔中共沸溶剂存在下蒸馏从收集步骤中所得的丙烯酸水溶液，从共沸分离塔

的底部采出粗丙烯酸的共沸分离步骤；用于从采出的丙烯酸中除去乙酸的乙酸分离步骤；用于除去高沸点杂质的精制步骤；用于通过将上述步骤中回收的含有丙烯酸 Michael 加成物和每步使用的聚合抑制剂的高沸点液体作为原料供应给分解反应塔回收有用物质的回收步骤；和用于将回收的有用物质供应给收集步骤之后的任何步骤的循环步骤。

(3)一种方法包括：用于通过丙烷、丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化生产丙烯酸的氧化步骤；用于通过将氧化步骤中形成的含有丙烯酸的气体与有机溶剂接触并同时除去水、丙烯酸等，以丙烯酸有机溶液收集丙烯酸的收集/分离步骤；用于从丙烯酸有机溶液中采出丙烯酸的分离步骤；用于通过将从上述步骤中回收的含有每步使用的聚合抑制剂、有机溶剂和丙烯酸 Michael 加成物的高沸点液体作为原料供应给分解反应塔回收有用物质的回收步骤；和用于将回收的有用物质供应给收集步骤之后的任何步骤的循环步骤；和用于精制部分或全部回收的有机溶剂的溶剂精制步骤。

例如，一种生产丙烯酸酯的方法包括：涉及以有机酸、阳离子交换树脂等作为催化剂的丙烯酸和醇的酯化反应的步骤；涉及作为单元操作的萃取、蒸发和蒸馏的浓缩步骤，用于浓缩从酯化步骤中获得的粗丙烯酸酯溶液；用于在精制塔中精制从浓缩步骤获得的浓缩溶液的精制步骤；和用于通过将精制塔塔底液体中含有丙烯酸酯和 Michael 加成物(例如主要成分为  $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸酯( $\beta$ -acryloxypropionates)、 $\beta$ -烷氧基丙酸酯、 $\beta$ -羟基丙酸酯)、以及在上述步骤中所用的聚合抑制剂的高沸点液体供应给分解反应塔或返回工艺而回收有用物质的回收步骤；根据酯化反应中丙烯酸和醇的原料比、酯化反应所用的催化剂、原料的物理性质、反应副反应和丙烯酸酯等任意选择浓缩步骤中的每种单元操作。

根据所用的醇，除了在精制塔的塔底中的丙烯酸酯产物外，高沸点液体还可能包含在所有步骤中获得的作为主要成分的：丙烯酸、丙烯酸二聚物(在下文称作二聚物)、丙烯酸三聚物(在下文称作三聚物)、 $\beta$ -烷氧基丙酸和  $\beta$ -烷氧基丙酸酯，以及在生产步骤中所用的聚合抑制剂。通过给分解反应器供应含 Michael 加成物的高沸点液体，也可以从该高沸点液体中回收有用物质。然后，回收的有用物质可供应给适当的步骤如酯化反应步骤和浓缩步骤。

上述丙烯酸或丙烯酸酯的 Michael 加成物是指通过丙烯酸和丙烯酸酯

原料的 Michael 缩合得到的产物。在丙烯酸生产中获得的 Michael 加成物的例子包括：丙烯酸二聚物(在下文称作二聚物)、丙烯酸三聚物(在下文称作三聚物)和丙烯酸四聚物(在下文称作四聚物)。另外在丙烯酸酯生产中获得的 Michael 加成物的例子包括：丙烯酸和上述丙烯酸酯，如具有 2 至 8 个碳原子的烷基酯或环烷基酯的 Michael 加成物，如  $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸酯；醇的 Michael 加成物，例如  $\beta$ -烷氧基丙酸酯；二聚物；三聚物；四聚物；三聚物的酯；四聚物的酯； $\beta$ -羟基丙酸和  $\beta$ -羟基丙酸酯。

本发明的生产装置可以采用通常在易聚合化合物的生产中所用的设备或装置如用于易聚合化合物的蒸馏装置或蒸发装置。

可以采用通常在化学工厂使用的蒸馏塔。在蒸馏塔的内部供应塔盘或填料。塔盘的具体例子包括每个塔盘具有降液管的泡罩塔盘、多孔板塔盘、阀塔盘、SUPERFRAC 塔盘、MAX-FRAC 塔盘和不带降液管的双流塔盘(dual flow trays)。

规整填料的例子包括：购自 Sulzer Brothers, Ltd. 的 SULZER PACKING；购自 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 的 SUMITOMO- SULZER PACKING；购自 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 的 MELLAPAK；购自 Koch-Glitsch, LP 的 GEM-PAK；购自 Julius Montz GmbH 的 MONTZ-PAK；购自 Tokyo Tokushu Kanaami K.K. 的 GOOD ROLL；购自 NGK Insulators, Ltd. 的 HONEYCOMB PACK；购自 Nagaoka International Corporation 的 IMPULSE PACKING；和购自 Mitsubishi Chemical Engineering Corporation 的 MC PACK。

乱堆填料(random packing)的例子包括：购自 Saint-Gobain Norpro 的 INTALOX SADDLES；购自 Nittetsu Chemical Engineering Ltd. 的 TELLERETT；购自 BASF Aktiengesellschaft 的 PALL RINGS；购自 Mass Transfer Ltd. 的 CASCADE MINI-RING；和购自 JGC Corporation 的 FLEXI RINGS。

本发明中的塔盘和填料的类型没有限制，可以使用每种塔盘和填料中的一种类型，或者如通常所用的将两种或更多种类型结合使用。在易聚合化合物的生产中，反应可以在蒸馏塔中进行，该反应蒸馏塔相当于本发明中的蒸馏塔。

也可以采用通常在化学工厂使用的蒸发装置。即，该蒸发装置配备有蒸发器和再沸器，以及可任选地包括用于冷凝蒸发气体的冷凝器(冷却器)、

用于储存冷凝液的储罐、用于输送冷凝液的泵和用于进一步再次冷却未凝气体的排放气冷凝器。只要装置包括上述处理设备，该蒸发装置没有特别限制。

5 在蒸馏装置或蒸发装置中，每个蒸馏塔连接有用于冷却塔顶气体、作为热交换器的冷凝器和用于冷却排出气体、作为热交换器的冷凝器。通常将冷凝器分类为配备在塔内的冷凝器和配备在塔外的冷凝器，但本发明一般用于配备在塔外的冷凝器。冷凝器的类型没有特别限制，冷凝器的具体例子包括垂直固定管板式、水平固定管板式、U形管式、套管式、螺旋式(spiral type)、正方形块式(square block type)和板式。

10 本发明中用于处理设备、生产装置、和外围设备的材料没有特别限制，且优选根据要处理的易聚合化合物和温度条件进行优选。例如，在作为典型的易聚物质的(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的生产中，该材料常常采用不锈钢，但不限于不锈钢。不锈钢的例子包括 SUS 304、SUS 304L、SUS 316、SUS 316L、SUS 317、SUS 317L、SUS 327 和耐热(蚀)镍基合金  
15 (hastelloys)。从耐腐蚀等的观点看，要对应于每种液体的物理性质选择材料。

在本发明中，可以根据各种条件如供给处理设备的易聚合化合物的量、易聚合化合物的种类和冷凝部件的尺寸，任意确定从用于聚合抑制剂的散布器散布在冷凝部件上的聚合抑制剂的量。

在下文，将参考附图描述本发明实施方式中的用于丙烯酸的蒸馏装置。

20 <第一实施方式>

如图 4 所示，用于丙烯酸的蒸馏装置包括：用于蒸馏粗丙烯酸的塔体(蒸馏塔)1；用于冷却含有丙烯酸的蒸汽以便对其冷凝的冷凝器 20；用于接受在冷凝器 20 中冷凝的冷凝液的回流罐 21；用于进一步冷却在冷凝器 20 中已冷却的气体的排放气冷凝器 25，从而回收有用物质；用于使蒸馏系统降  
25 低压力的真空设备 26。

在塔体 1 的底部配备了用于引出塔底液体的引出喷管 2。引入喷管 3 和管路 11(通过其供给部分引出的塔底液体)与引出喷管 2 连接。

用于从引入喷管 3 输送塔底液体的管路 4 与引入喷管 3 连接，用于加热来自管路 4 的塔底液体的再沸器 5 与管路 4 连接。用于输送加热的塔底  
30 液体的管路 6 与再沸器 5 连接，以及将塔底液体从管路 6 供给塔体 1 的喷管 7 和管路 6 连接。

用于输送来自管路 11 的塔底液体的泵 12 与管路 11 连接，且管路 13 与泵 12 连接。

在另一方面，用于输送含丙烯酸的气体的管路 19 与塔体 1 的塔顶部分连接。冷凝器 20 与管路 19 连接，且回流罐 21 与冷凝器 20 连接。排放气  
5 冷凝器 25 和用于输送回流罐 21 中的冷凝液的泵 22 与回流罐 21 连接。真空设备 26 与排放气冷凝器 25 连接。

用于将部分冷凝液返回塔体 1 的管路 23 与泵 22 连接。管路 23 分支为用于输送部分精制丙烯酸冷凝液的管路 24 和用于向冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 输送部分冷凝液的管路 27。

10 用于将聚合抑制剂供给部分冷凝液的聚合抑制剂供应管 30 与管路 27 连接。管路 27 分支为用于将含有供应的聚合抑制剂的冷凝液供给冷凝器 20 的第一聚合抑制剂供应管 28 和用于将含有已供应的聚合抑制剂的冷凝液供给排放气冷凝器 25 的第二聚合抑制剂供应管 29。

15 如图 1 所示，冷凝器 20 是垂直固定管板式热交换器，其中气体流经管路，冷却介质流经壳体。冷凝器 20 包括：管板 33，将冷凝器分隔为从上方向其中供应含丙烯酸的气体的室 31 和向其中供应冷却介质的室 32；在室 31 开口的、并垂直经过室 32 的冷却管 34。图 1 中仅示出一根冷却管 34，但实际配备了多根冷却管 34。

20 第一聚合抑制剂供应管 28 从冷凝器 20 的外部插入室 31 内，并且喷洒器 35 和第一聚合抑制剂供应管 28 的顶端连接。在冷凝器 20 的外部用支撑物 36 支撑第一聚合抑制剂供应管 28。这样，在该位置支撑喷洒器 35 使得聚合抑制剂能喷洒到管板 33 的整个上表面。排放气冷凝器 25 具有和冷凝器 20 相同的结构。

25 将粗丙烯酸引入塔体 1 中以便进行蒸馏。部分塔底液体以引出喷管 2、引入喷管 3、管路 4、再沸器 5、管路 6 和喷管 7 的次序循环流动，并返回塔体 1 中。另一部分塔底液体作为残留物通过引出喷管 21、管路 11、泵 12 和管路 13 排出。从塔顶馏出的物质通过管路 19 和冷凝器 20 引入回流罐 21。塔底的温度优选为 60 至 120℃，特别优选 70 至 100℃，塔顶的压力优选为 1 至 50kPa，特别优选为 2 至 20kPa。

30 在回流罐 21 中的部分丙烯酸通过泵 22 和管路 23 返回塔顶。另一部分丙烯酸通过管路 27 输出并和聚合抑制剂混合，该聚合抑制剂由聚合抑制剂

供应管 30 供应。将混合物通过第一聚合抑制剂供应管 28 和第二聚合抑制剂供应管 29 供应给配备在冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 的每个的内部的喷洒器 35。

5 丙烯酸和聚合抑制剂的混合溶液从喷洒器 35 喷洒在管板 33 的整个表面上。室 32 中的冷却介质将管板 33 冷却。这样，当供给室 31 的气体与管板 33 接触时，气体中的丙烯酸容易冷凝下来，在管板 33 上形成没有聚合抑制剂的丙烯酸液体。即，管板 33 的上表面用作冷凝部件。

然而，含有聚合抑制剂的丙烯酸喷洒在管板 33 上并将聚合抑制剂供应给管板 33 上的丙烯酸液体，从而防止丙烯酸在管板 33 上形成聚合产物。  
10 在排放气冷凝器 25 中，也可以防止易聚合化合物如丙烯酸形成聚合产物。

另外，聚合抑制剂流入冷却管 34，并且给在冷却管 34 内部形成的丙烯酸冷凝液供应聚合抑制剂。从而防止在冷却管 34 和回流罐 21 中形成丙烯酸聚合产物，由此防止冷却管 34 等的堵塞。

将回流罐 22 余下的丙烯酸作为精制丙烯酸通过从管路 23 分支出来的  
15 管路 24 排出。在排放气冷凝器 25 中再次冷却回流罐 21 中的气体，并将冷凝的丙烯酸返回回流罐 21。经过真空设备 26 之后，气体组分作为排放气而排出。

在本实施方式中，用在冷凝器 20 外部配备的支撑物 36 这一简单结构，  
可以支撑第一聚合抑制剂供应管 28 而不会使支撑物 36 与含丙烯酸的气体  
20 接触，由此可在合适的位置支撑喷洒器 35。因此，可以防止在支撑物 36 上形成丙烯酸的冷凝液或聚合产物，从而使得用于生产丙烯酸的生产装置能长时间稳定连续运行。

#### <第二实施方式>

如图 2 所示，本实施方式用于生产丙烯酸的装置具有和第一实施方式  
25 相同的结构，除了：使用支撑物 37(用于在冷凝器 20 内部从上方支撑第一聚合抑制剂供应管 28)代替支撑物 36；以及还提供了从冷凝器 20 的外部插入室 31 的第三聚合抑制剂供应管 38 和用于将聚合抑制剂喷洒在整个支撑物 37 上的与第三聚合抑制剂供应管 38 顶部连接的喷洒器 39。在聚合抑制剂能通过第三聚合抑制剂供应管供应给整个支撑物 37 的位置支撑喷洒器  
30 39。第三聚合抑制剂供应管 38 可以是：从第一聚合抑制剂供应管 28 中分支出来的管；从聚合物抑制剂供应管 30 的连接部分的下游的管路 27 分支

出来的管；或者来自完全不同的管线而供应聚合抑制剂的管。

在本实施方式中，与支撑物 37 接触的含有丙烯酸的气体会在支撑物 37 的表面上冷凝。即，本实施方式的冷凝部件包括支撑物 37 的表面。然而，将聚合抑制剂喷洒到支撑物 37 的表面上，从而防止在支撑物 37 的表面上形成丙烯酸的聚合产物。

即使由于如防震或管强度等各种问题在冷凝器 20 的外部很难支撑第一聚合抑制剂供应管 28，本实施方式也能给第一聚合抑制剂供应管 28 提供支撑，在适当的位置给喷洒器 35 提供支撑，并且可防止在冷凝器 20 的内部形成丙烯酸的聚合产物。

10 在本实施方式中，在用简单的结构将聚合抑制剂供应给冷凝器 20 或排放气冷凝器 25 方面，采用从第一聚合抑制剂供应管 28 分支出来的管作为第三聚合抑制剂供应管 38 更加有效。

#### <第三实施方式>

15 如图 3 所示，本实施方式用于生产丙烯酸的装置具有和第二实施方式相同的结构，除了：使用支撑物 40(用于在冷凝器 20 内部从下面支撑第一聚合抑制剂供应管 28)代替支撑物 37；和通过第三聚合抑制剂供应管 38 在聚合抑制剂能喷洒在整个支撑物 40 上的位置支撑喷洒器 39。本实施方式提供了和第二实施方式相同的效果。

20 在本发明中，所配备的作为支撑元件的支撑物的位置可以通过通常进行的机械强度计算来确定。然而，支撑物一般配备在：当塔体 1 具有小于 1m 的直径时在冷凝器 20 的外部；当塔体 1 具有 1m 或更大的直径时在冷凝器 20 的内部。

25 此外，本发明的这些实施方式每种都采用具有杆结构的支撑物作为支撑物，但本发明可采用的支撑物不限于此。支撑物仅需要采用如通常进行的机械强度计算的结果所提供的“形状”、“直径”和“厚度”。

#### 实施例

在下文，将根据实施例和对比实施例对本发明进行更详细地描述，但本发明并不限于此。

30 <实施例 1>

在如图 4 所示的蒸馏装置中进行粗丙烯酸的蒸馏，该装置采用具有内

径为 1,100mm 和长度为 20,000mm 的 SUS 316 不锈钢蒸馏塔, 及其内部配备的 21 块多孔板(双流塔盘) (如塔体 1)。SUS 316L 制的冷凝器 20 具有 890mm 的直径和 3,050mm 的长度。SUS 316L 制的排放气冷凝器 25 具有 480mm 的直径和 2,440mm 的长度。冷凝液流经冷凝器 20 和排放气冷凝器 5 25 的每一个中的冷却管。

如图 1 所示, 在冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 的每一个中都配备了喷洒器 35, 但其内部没有配备支撑物。

如图 4 所示的蒸馏装置中, 在 90℃、1300kg/h 的条件下向塔体 1 供应含有 98.5 质量%的丙烯酸、0.3 质量%的马来酸和 0.3 质量%的丙烯酸二聚物的混合物作为粗丙烯酸。

从含聚合抑制剂的液体罐(未示出), 将通过在丙烯酸中溶解 8 质量%的对甲氧基苯酚和 1 质量%的吩噻嗪而制备的液体, 以 34kg/h 向塔体 1 的塔顶供应并且以 31kg/h 向供往塔体 1 的粗丙烯酸单体液体供应。在塔顶压力为 2.8kPa、塔底压力为 7.9kPa、塔顶温度为 53℃、塔底温度为 75℃的条件下进行操作, 从而从塔顶获得 99.8 质量%或更高纯度的高纯度丙烯酸。

通过与来自聚合抑制剂供应管 30 经过冷凝器 20、回流罐 21、泵 22 和管 27 的含聚合抑制剂(对甲氧基苯酚)的液体混合, 调节部分从塔顶获得的高纯度丙烯酸中的对甲氧基苯酚含量至 200ppm(质量)。将调好的高纯度丙烯酸以 1,020kg/h 供应给冷凝器 20, 及以 995kg/h 供应给排放气冷凝器 25。

在上述条件下连续运行 6 个月后, 停止操作以便检查冷凝器 20 和塔体 1。检查结果证实: 无物质累积; 在操作期间冷凝器 20 无堵塞。

#### <对比实施例 1>

除了将图 1 所示的冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 替换为图 5 所示的冷凝器 50, 重复和实施例 1 相同的操作。

运行 3 个月后, 塔底液体的温度逐渐升高, 回流罐 21 和塔体 1 塔顶的压力差增加。因此不能向再沸器供给蒸汽。

停止操作并检查装置内部。检查结果证实在冷凝器 50 中管板 51 的上表面有爆米花状的聚合产物。

#### <实施例 2>

在如图 4 所示的蒸馏装置进行粗丙烯酸乙酯的蒸馏, 该蒸馏装置采用具有内径为 1,500mm 和长度为 14,700mm 的不锈钢(SUS 316)蒸馏塔, 及配

备在内部的 20 块双流塔板。SUS 316L 制的冷凝器 20 具有 1,020mm 的直径和 3,050mm 的长度。SUS 316L 制的排放气冷凝器 25 的直径为 303mm、长度为 2,440mm。冷凝液流经冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 的每一个中的冷却管。

5 如图 1 所示，在冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 的每一个中的内部都配备了喷洒器 35，其内部没有配备支撑物。

在如图 4 所示的蒸馏装置中，在 90℃、4,500kg/h 的条件下向塔体 1 供应含有 99.3 质量%的丙烯酸乙酯、0.04 质量%的乙酸乙酯、0.04 质量%的丙酸乙酯、0.52 质量%的丙烯酸和 0.1 质量%的氢醌的混合物作为粗丙烯酸酯。

10 从含聚合抑制剂的液体罐(未示出)中以 30kg/h 向塔体 1 的塔顶供应通过在丙烯酸乙酯中溶解 1.5 质量%的对甲氧基苯酚而制备的液体。在塔顶压力为 21.3kPa、塔底压力为 26.7kPa、塔顶温度为 56℃、塔底温度为 71℃下进行的操作，从而从塔顶获得 99.9 质量%或更高纯度的高纯度丙烯酸乙酯。

15 将部分从塔顶获得的高纯度丙烯酸乙酯和 11kg/h 来自聚合抑制剂供应管 30 并经过冷凝器 20、回流罐 21、泵 22 和管 27 的含聚合抑制剂的液体混合。混合物以 1,750kg/h 供应给冷凝器 20，及以 1,000kg/h 供应给排放气冷凝器 25。

在上述条件下连续运行 6 个月后，停止操作以便检查冷凝器 20 和塔体 1。检查结果证实：无物质累积；在操作期间冷凝器 20 无堵塞。

20 <对比实施例 2>

除了将图 1 所示的冷凝器 20 和排放气冷凝器 25 替换为图 6 所示的冷凝器 50，重复和实施例 2 相同的操作。

运行 4 个月后，塔底液体的温度逐渐升高，回流罐 21 和塔体 1 塔顶的压力差增加。因此不能向再沸器供给蒸汽。

25 停止操作并检查装置内部。检查结果证实在冷凝器 50 中管板 51 的上表面有聚合产物。

### 工业实用性

30 根据本发明，在用于处理易聚合化合物的处理设备如冷凝器或排放气冷凝器中抑制了因支撑元件导致的聚合产物的形成，由此防止了阻塞，该支撑元件是为散布聚合抑制剂而配备的。因此，可以长时间稳定连续运行

用于生产易聚合化合物的生产装置，如蒸馏塔设备，该装置包括用于易聚合化合物的处理设备。

当用于散布聚合抑制剂的散布器是喷洒器时，本发明对于大范围和有效率地散布聚合抑制剂更加有效。

- 5 特别是，本发明更有效地适用于易聚合化合物如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的处理或生产。

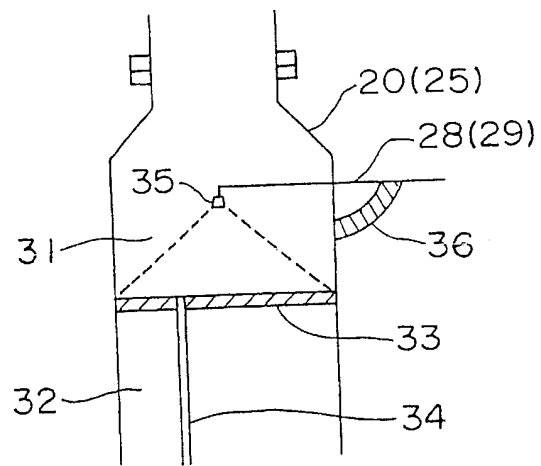


图 1

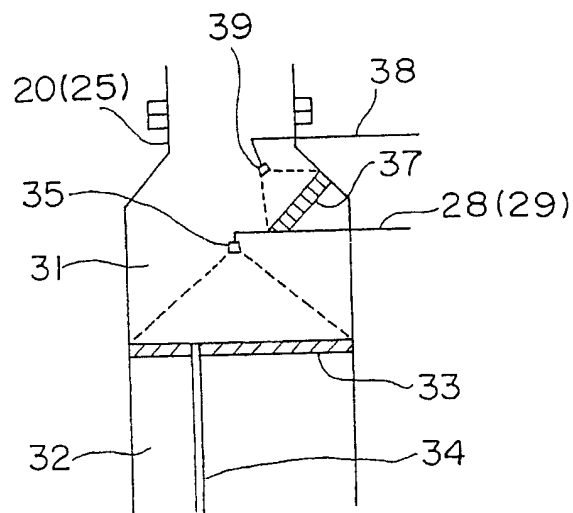


图 2

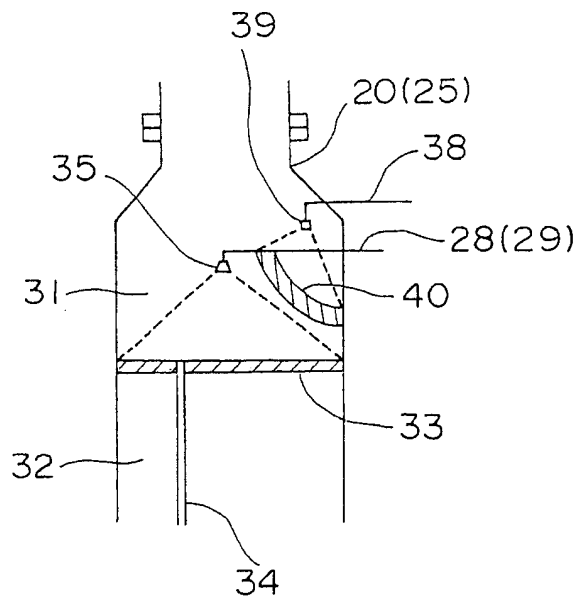


图 3



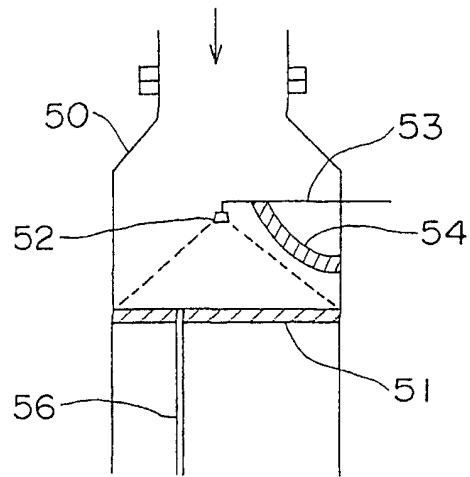


图 5

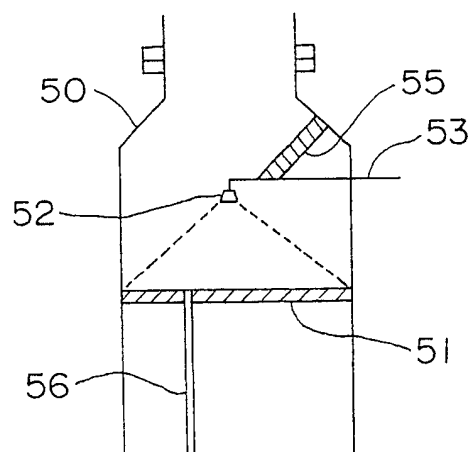


图 6