

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 1/22 (2006.01)

C07C 57/07 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00118165.3

[45] 授权公告日 2006年3月22日

[11] 授权公告号 CN 1246060C

[22] 申请日 2000.4.23 [21] 申请号 00118165.3

[30] 优先权

[32] 1999.4.23 [33] JP [31] 116991/99

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 井尻雄一 西村武 松本行弘

审查员 孙海燕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王其灏

权利要求书2页 说明书17页 附图6页

[54] 发明名称

在薄膜型蒸发装置中避免聚合反应发生的方法

[57] 摘要

提供一种避免容易聚合物质在薄膜型蒸发装置中发生聚合反应的方法，通过转动搅拌轴的离心力将一种物质溶液提供到蒸发加热表面，特征在于将物质蒸馏蒸汽与含分子氧气体混合并且将提取液或具有低于提取液粘度的溶液提供到加入原料入口因此调节每单位长度的表面的润湿液体的量在 $0.02 - 2\text{m}^3/\text{mHr}$ 范围内。在使用这种装置进行物质蒸发时，提供一种避免物质发生聚合反应的方法。

1. 一种避免容易聚物质在薄膜型蒸发装置中聚合的方法，通过搅拌转动轴的离心力将一种所述的容易聚物质的溶液提供到所述装置的蒸发加热表面，
- 5 其特征在于将物质的蒸馏蒸汽与含分子氧气体混合和将从装置底部获得的提取液或具有比所述提取液粘度低的溶液提供到进料原料进口，从而将蒸发加热表面每单位长度的润湿的液体的量调节在 $0.02-2\text{m}^3/\text{mHr}$ 范围内，
- 其中所述含分子氧气体是通过含分子氧气体输送管或布置在所述薄膜型蒸发装置的含分子氧气体入口提供的，被提供的所述含分子氧气体中氧气的量为 $0.01-10$ $5\text{vol.}\%$ ，是基于产生在所述薄膜型蒸发装置中的所述容易聚物质蒸汽的量。
- 2.根据权利要求 1 的方法，其中要与所述容易聚物质蒸汽混合的所述含分子氧气体被提供到在所述薄膜型蒸发装置中机械密封的外缘。
- 3.根据权利要求 1 的方法，其中具有比所述提取液的粘度低的所述溶液被提供到在装置中用于的所述提取液的出口。
- 15 4.根据权利要求 1 的方法，其中薄膜型蒸发装置包括一用于所述搅拌轴的轴承部分，所述提取液或具有比所述提取液的粘度低的所述溶液被提供到装置的所述轴承。
- 5.根据权利要求 1 的方法，其中所述薄膜型蒸发装置的与所述容易聚物质接触的全部或部分表面具有根据日本工业标准 B 0601 所指定的表面粗糙度 R_y ，
- 20 不大于 12.5。
- 6.根据权利要求 1 的方法，其中立式薄膜型蒸发装置通过使用固定在转筒外圆周的刮水器适于在所述蒸发加热表面形成一薄膜，该转筒与从所述搅拌转动轴放射状突出的横梁连接，该立式薄膜型蒸发装置通过可动轮叶支承杆的方式使所述刮水器固定在所述转筒上。
- 25 7.根据权利要求 1 的方法，其中立式薄膜型蒸发装置在其较低端部形成一从所述薄膜型蒸发装置的较低末端向用于提取液的所述排料出口收敛的圆锥体并且成形于所述圆锥体产生线之间的夹角在 $40-70^\circ$ 范围内。
- 8.根据权利要求 1 的方法，其中所述薄膜型蒸发装置具有用于提取液的所述排料出口，该排料出口从所述薄膜型蒸发装置向外突出并且通过焊接与之相连，
- 30 该焊接部分被倒角。
- 9.根据权利要求 1 的方法，其中所述卧式薄膜型蒸发装置是如此被安装的，

即所述蒸发加热表面的向下倾斜度不小于 1/200。

10.根据权利要求 1 的方法，其中所述容易聚物质是（甲基）丙烯酸和/或其酯并且每单位长度润湿的液体的量在 0.2-2m³/mHr 范围内。

11.根据权利要求 1 的方法，所述方法还包括将在蒸汽出口的蒸馏组分提供到
5 布置在薄膜型蒸发装置上部的回收塔，和同时，使用回收塔的液体的至少一部分作为加入到薄膜型蒸发装置的原材料，其中具有回收塔的液体的液体封闭部分被设置在将回收塔的提取出口和薄膜型蒸发装置相互连接在一起的管的一部分中，或在压力下将回收塔的液体供应到薄膜型蒸发装置。

在薄膜型蒸发装置中避免聚合反应发生的方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种在薄膜型蒸发装置中避免容易聚物质发生聚合反应的方法。

背景技术

- 在容易聚物质的提纯，回收等过程中，当通过蒸馏，提纯和回收的方法用于制造这些物质的产品时，容易聚物质的聚合反应对其本身造成很大的问题。

- 10 在通过丙烯的催化气相氧化反应生产高纯度丙烯酸的过程中，例如，由于分离加工获得的粗制丙烯酸含有如丙烯酸二聚物和马来酸这些高沸点杂质，因此，现行的主要做法是附加提纯工艺和操作工艺通过分离和去除高沸点杂质来提纯粗制丙烯酸。由于如此分离的高沸点杂质含有丙烯酸，就生成而言，为有效利用而回收丙烯酸的实践已经流行。含有容易聚物质的溶液含有杂质，因此，该溶液需经受蒸馏和提纯的加工。

- 致力于从携带有高沸点物质的溶液中回收目标产品的本发明包括一薄膜型蒸发装置。用于提纯容易聚物质的方法将参考图 8A 和 8B 描述如下，图 8A 和 8B 显示了传统的立式薄膜型蒸发装置的一种模式。首先，如图 8A 所示，上述装置具有一转动轴（4），该轴通过一机械密封部件（8）被布置在一机械密封装配板（7）上。通常，转动轴（4）穿过装置的内部并且延伸至在装置较低部分的一轴承部件（15）。该转动轴（4）具有一与之连接的液体分配板（5）并且该板与搅拌转动轴（4）一起转动。图 8B 显示了图 8A 中沿线 a-a 的截面部分。如图 8B 所示，用支承金属（20）固定的一刮水器（wiper）（18）和一用于保持一湿气分离器（26）的转筒（17）设置在通过分配板（5）的位置上。当通过原料入口（1）提供一含有容易聚物质的溶液时，该溶液通过在转动轴（4）运动中产生的离心力的作用，经过与流体分配板（5）连接的一有凹口的喷嘴，被均匀地分配到一蒸发加热表面（3）上。当围绕装置外圆周设置的夹套（21）被加热和在蒸发加热表面（3）的容易聚物质因此被气化时，低沸点物质被气化，经湿气分离器（26）被传送到装置的上部，并且由蒸汽出口
- 20
- 25
- 30
- （2）被排出。其间，高沸点物质被允许下降到装置的内部并且通过提取液出

口(10)被排出。

加料原料从薄膜型蒸发装置的液体分配板(5)被移动到蒸发加热表面(3)并且被刮水器(18)散布开从而形成一很薄的均匀液体膜。由于液体的处理持续时间短并且蒸发温度低,所以该装置能够蒸发热不稳定物质。进而,由于装置能够形成强力薄膜,因此该装置适用于在浓缩后产生高粘度残渣的物质和适用于容易聚物质质的蒸馏。

作为丙烯酸的烷基氨基烷基酯或甲基丙烯酸的烷基氨基烷基酯的提纯方法,例如,特许公报 JP-B-06-53711,揭示了一种用于提纯的方法,该方法包括形成一 0.2-2mm 厚的薄膜并用 2-40 秒范围的平均保持时间通过薄膜蒸发酯。特许公报 JP-A-11-12222 也揭示了一种使用回收塔,该回收塔与薄膜型蒸发装置在一起,从含有高粘度的高沸点物质的丙烯酸溶液中回收丙烯酸的方法。

可是,丙烯酸或甲基丙烯酸在高温下容易聚合。聚合反应不仅减少了作为所获得产品的提纯的丙烯酸或甲基丙烯酸的量而且产生严重的问题如在蒸发装置中的聚合物的凝结。这种聚合反应容易发生在薄膜型蒸发装置中粘度特别高的部分。通常,为了避免聚合反应,在高真空度、最低许可温度如不高于 100 °C 的情况下实施丙烯酸的蒸馏,同时向蒸馏系统中加入聚合反应抑制剂如吩噻嗪或对苯二酚。由于这种聚合反应抑制剂的沸点恒定地高于丙烯酸的沸点,因此,丙烯酸气体未能包括聚合反应抑制剂并且聚合反应不容易令人满意地完全被抑制。

进而,薄膜型蒸发装置具有结构问题。具体地说,当通过附加在搅拌转动轴(4)上的液体分配板(5)的离心力将原料提供到蒸发加热表面(3)并在那经受热蒸馏时,在装置转动期间转动轴(4)保持恒定地旋转。这个转动轴(4)穿过薄膜型蒸发装置内部并且与设置在装置上部的转动轴驱动部件(9)连接。为了不漏水而在装置中装上一种具有适应于转动轴的机械密封(8)。尽管机械密封(8)是防止蒸馏蒸汽泄漏,同时保持转动轴(4)的运动不受阻塞的一种设计方案,但容易聚物质质的蒸馏蒸汽容易粘结在转动轴的转动部分上,在那形成物质聚合物的沉积物,并且因此妨碍转动轴的转动。由转动轴(4)转动而招致的聚合反应也发生在装置中的轴承部件(15)上。尤其是在提取液出口(10),由于在加工中的液体粘度水平高于原料的粘度水平,所以聚合反

应易于发生。而且，高粘度的冷凝液体容易在提取液出口（10）处粘结并且在较低部分易产生提取液的淤塞。一旦这种聚合物粘结出现，聚合物就会妨碍搅拌转动轴（4）的转动并且会出现自己终止蒸馏操作和减少产品的产量的情况。结果，薄膜型蒸发装置需要定期清洗其内部并且会因此妨碍其持续稳定地操作。

薄膜型蒸发装置可以与蒸馏塔或回收塔连接使用。以此种方式使用的该装置可出现在用装置作为再沸器使用的情况下，它用于再煮沸由回收塔提取的液体，同时，向回收塔提供由蒸馏组分组成的蒸汽，目的是针对通过回收塔上部的容易聚物质进行回收，同时将由回收塔底部提取的液体循回到薄膜型蒸发装置。当由回收塔提取的液体作为加入到薄膜型蒸发装置的原料使用时，刮水器（18）会粘住在蒸发加热表面（3）并且因为粘度的增加而导致在处理中的液体聚合。如果这种聚合反应发生，很难获得蒸馏组分或具有恒定浓度的相应组分的冷凝液体并且将妨碍制造稳定的产品。

发明内容

本发明人已经发现出现在薄膜型蒸发装置的聚合反应可以被有效的避免，通过循环使用从薄膜型蒸发装置提取的液体，同时供给含分子氧的气体，并且将装置中蒸发加热表面的每单位长度的液体的量调节在一个特定的范围内。本发明已经通过研究的结果被建立。特别是，本发明提供了下述项（1）和（2）的目的。

（1）一种用于避免容易聚物质在薄膜型蒸发装置中被聚合的方法，用搅拌转动轴的离心力将所述容易聚物质的溶液提供到所述装置的蒸发加热表面，

其特征在于混物质蒸馏的蒸汽与含分子氧的气体并且将从装置底部获得的提取液或具有比所述提取液粘度低的溶液提供到进料口，因此将蒸发加热表面每单位长度润湿的液体的量调节在 $0.02-2\text{m}^3/\text{mHr}$ 。

（2）对容易聚物质实施热交换的方法，通过将在蒸汽出口的蒸馏组分提供到布置在薄膜型蒸发装置上部的回收塔，同时，使用至少部分回收塔的提取液作为用于薄膜型蒸发装置的原料，特征在于在连接回收塔的提取出口和薄膜型蒸发装置的管的一部分上布置利用回收塔的提取液的液体密封部件，或在压力下向薄膜型装置提供回收塔的提取液。

附图说明

图 1A 是根据本发明的薄膜型蒸发装置的部分截面图和图 1B 是装置的内

部说明图。

图 2A 是一截面图显示的是在本发明的薄膜型蒸发装置机械密封固定板上含分子氧气体进料管和图 2B 是一截面图显示的是布置在机械密封固定板内的含分子氧气体进口。

- 5 图 3A 是一截面图显示的是本发明薄膜型蒸发装置的部分蒸发部分，在其上布置有含分子氧气体进口和图 3B 是一截面图显示的是在其上布置有含分子氧气体进料管的部分蒸发部分。

图 4 是一截面图显示的是薄膜蒸发装置的转动轴的较低轴承部分。

- 10 图 5 是本发明薄膜型蒸发装置沿图 1 (图 5C 和图 5D) 中线 b-b 的截面图和部分局部图显示的是一向蒸发加热表面图 (5A 和图 5B) 均匀提供原料液体的机构；图 5A 是一部分透视图显示的是一种方式，其中刮水器被固定在刮水器支承部件 (20) 上，图 5B 是一部分透视图显示的是一种方式，其中刮水器 (18) 由可动轮叶支承杆 (19) 支承，图 5C 是一在其上有以图 5A 方式布置的刮水器的薄膜型蒸发装置截面图，和图 5D 是一在其上有以图 5B 方式布置的刮水器的薄膜型蒸发装置截面图。

15 图 6 是一部分截面图显示的是在薄膜型蒸发装置较低部分的圆锥形部件的角度。

图 7 是一布局图显示的是布置在薄膜型蒸发装置上部并配有一液体密封部件的回收塔。

- 20 图 8A 是部分截面图显示的是传统的薄膜型蒸发装置和图 8B 是沿图 8A 中线 a-a 的截面图。

具体实施方式

(1) 容易聚物质

- 25 本发明涉及一种避免容易聚物质在薄膜型蒸发装置中被聚合的方法，通过搅拌转动轴的离心力将所述容易聚物质的溶液提供到所述装置的蒸发加热表面，特征在于将物质的蒸馏蒸汽与含分子氧气体混合并且将从装置底部获得的提取液或具有比所述提取液粘度低的溶液提供到进料原料入口因此来调节蒸发加热表面每单位长度上的润湿液体或溶液的量在 $0.02-2\text{m}^3/\text{mHr}$ 的范围内。

- 30 宽范围的聚合单体符合本发明使用的“容易聚物质”。作为聚合单体的具体例子，可以使用丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸酐，苯乙烯，丙烯腈，和其酯，及其衍生物。它们可以进一步含有高沸点物质，溶剂，和容易聚物质与

在其形成过程中产生的副产品的混合物。作为特别优选的容易聚物质，可以使用丙烯酸和丙烯酸的酯（甲酯，乙酯，丁酯，和 2-乙基己基酯），甲基丙烯酸和甲基丙烯酸的酯（甲酯，乙酯，丙酯，异丙酯，叔丁酯，和环己基酯），二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯，和羟烷基（甲基）丙烯酸酯。任选地，它们

5 可以含有溶剂和其它杂质。

在致力于提纯丙烯酸和丙烯酸酯的加工中，除了从高沸点杂质分离塔底部获得的丙烯酸之外，例如，可以作为容易聚物质使用的还有丙烯酸溶液，其含有丙烯酸二聚物，马来酸，和其它杂质。然后，在有甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯的情况下，例如，在甲基丙烯酸的催化气相氧化反应中的副产品异丁烯醛，

10 丙烯酸，和乙酸的混合物都可以作为除了甲基丙烯酸之外的容易聚物质使用。

(2) 蒸发加热表面每单位长度润湿液体的量

本发明特征是以这样一种方式将提取液由液体回收部分提供到原料进口的，即蒸发加热表面每单位长度润湿液体的量是在 0.02-2m³/Hr 范围内。在本发明中使用的“蒸发加热表面每单位长度润湿液体的量”指的是一数值，该数值是用从薄膜型蒸发装置提取的润湿的液体量除以润湿边单位长度，其表达式如下。

15

蒸发加热表面每单位长度润湿液体的量 (m³/mHr) = [从薄膜型蒸发装置提取的液体的量 (m³/mHr) / π × 薄膜型蒸发装置蒸发加热表面的内径 (m)]

20 如图 1，当从薄膜型蒸发装置的原料入口 (1) 加入原料时，喂入的原料随着其在装置中蒸发加热表面 (3) 上向提取液出口 (10) 的前进而逐渐地被蒸发。因此在蒸发加热表面 (3) 上原料薄膜的厚度，在蒸发加热表面上邻近原料入口 (1) 处的和邻近出口 (10) 处的不同。特别是，原料容易淤塞或聚合，除非在经受粘度增加的蒸发加热表面 (3) 出口处近傍确保润湿的液体的

25 量固定。在薄膜型蒸发装置的蒸发加热表面上的不同点处的润湿液体的量是变化的，其随着蒸发加热表面的长度，加热温度，加入的原材料的量，沸点和容易聚物质的浓度等而变化。本发明人已经发现当上述的容易聚物质作为加入液体的原料使用时，在其蒸馏期间在薄膜型蒸发装置中容易聚物质的聚合反应可以通过以下的方式加以抑制，将至少部分提取液提供到原料入口 (1) 从

30 而贯穿整个蒸发加热表面 (3) 确保在蒸发加热表面上 (3) 上的上述润湿液体

的量，同时，提供含分子氧的气体。

当以其未改性形式存在的提取液不适于再循环时或当提取液单独不足以确保上述润湿液体的量时，可以使用从任何其它地方获得的溶液。甚至当提取液可以使用时，任何其它地方获得的溶液可以用于加入到被喂入的原料中。当以其未改性形式存在的提取液不能使用，但是为了再循环的目的而对其进行某些方式的5 处理时，处理过的液体可以作为提取液使用。当提取液含有高沸点物质如容易聚合物质的二聚物时，例如，该液体可以用于再循环和能够通过热分解二聚物和将其转化为容易聚合物质而增加提纯的产量。

本发明采用从薄膜型蒸发装置提取的液体量 (m^3/Hr) 作为一种评判标准，其目的也是为了确保在薄膜型蒸发装置中邻近提取液出口 (10) 处的蒸发加热表面上固定的湿润液体量。作为提供的原材料的量的标准，薄膜型蒸发装置的蒸发加热表面 (3) 在提取液出口一侧产生干燥并且其本身构成产生聚合反应的原因，这取决于蒸发量的大小。由于容易聚合物质在被提供的原材料中的含量不同和加热温度的不同及蒸汽压力的不同，蒸发速度和蒸发量是变化的并且15 薄膜的厚度也是变化的。在本发明中，润湿液体的量容易被调节并且聚合反应可通过在上述范围内调节要被循环使用的提取液的量来避免。

在本发明中，需要在薄膜型蒸发装置的蒸发加热表面 (3) 上的润湿液体量在 $0.02\text{-}2\text{m}^3/\text{mHr}$ 范围内。如果润湿液体的量超过 $2\text{m}^3/\text{mHr}$ ，液体就会发生飞溅，导致在管中发生聚合反应，从而导致管的堵塞。相反，如果润湿液体的量20 少于 $0.02\text{m}^3/\text{mHr}$ ，在薄膜型蒸发装置的内部在表面上将变得干燥并且发生聚合反应。在本发明中有效使用的薄膜型蒸发装置在结构上可以是立式和卧式。只要满足上述范围，装置不会因为卧式和立式的不同而产生差别。在立式中，优选的范围是 $0.3\text{-}1.5\text{m}^3/\text{mHr}$ 。在卧式中，由于液体易于出现飞溅，优选的范围是 $0.02\text{-}1\text{m}^3/\text{mHr}$ 。

润湿液体的量随着容易聚合物质的种类变化。当容易聚合物质是 (甲基) 丙烯酸和/或 (甲基) 丙烯酸酯时，湿液体的量优选的范围是 $0.2\text{-}2\text{m}^3/\text{mHr}$ 。该特定的范围可以有效地避免聚合反应，因为蒸发加热表面在相对短的时间内形成一均匀的液体薄膜并且避免被干燥。

根据特别用于本发明的关于湿液体量的公式，尽管薄膜型蒸发装置具有固25 定的表面积和以固定的量提供原材料，湿液体的量还是在变化的。在提纯容易

聚合物质的方法中，通常在设置好所使用的薄膜型蒸发装置后调节提取液的量。本发明，因为湿液体的量的变化与薄膜型蒸发装置的蒸发加热表面的内径有关，使得薄膜型蒸发装置能够控制湿液体以上述被选择的符合加工的量存在和因此避免可能发生在装置中的聚合反应。

5 作为传热介质，薄膜型蒸发装置可以使用蒸汽，油等，但也不排除其它介质。优选的传热介质的温度不高于 200℃，更优选的不高于 180℃。如果传热介质的温度高，由于增加了传热介质和被提供的原料之间的温差和减少了蒸发加热表面及蒸发装置的内径，从润湿液体的量考虑尽管该高温是有利的，但是由于蒸发加热表面的温度的增加可能会出现使得原料毁于聚合反应的不利的情况。顺便提一下，向搅拌薄膜型蒸发装置提供容易聚合物质的供料直到装置的外套用传热介质加热后才开始。众所周知物质的热分解或热聚合速度每增加 10
10 ℃就增加一倍并且与加热时间的长短成正比。搅拌薄膜型蒸发装置外套筒内部的温度，从避免聚合反应的观点来看优选的在用于提供的容易聚合物质快速蒸馏所指定的温度范围的较低部分处。在上述范围内，优选的温度是比在蒸馏压力下的容易聚合物质的沸点高 5—80℃，更优选的是 20—50℃。
15

(3) 含分子氧气体

本发明的特征是与向薄膜型蒸发装置提供含分子氧气体的同时实施上述的湿液体量的调节。通常，通过在加工过程中向物质中加入如吩噻嗪的各种聚合反应抑制剂来抑制容易聚合物质的聚合反应。然而，聚合反应抑制剂不能以由
20 容易聚合物质的蒸发所产生的气相形式存在，因为它是高沸点的物质。当原料提供的液体含有聚合物质时，聚合反应因此不能令人满意地被完全抑制。这样，为了抑制聚合反应，提供一种具有抑制聚合反应作用的含分子氧气体。

在本发明中，作为聚合反应抑制剂的含分子氧气体可以以加入到上述聚合反应抑制剂中的形式或独立的形式使用。作为含分子氧气体，除氧气之外可以
25 使用空气。适当地，被加入的含分子氧气体的量（当气体含有不同于氧气的组分，折合成氧气）的范围是 0.01-5vol.%，优选的是 0.02-3vol.%，基于产生在薄膜型蒸发装置中的容易聚合物质的蒸汽的量（折合成标准条件）。在此使用的术语“由蒸发产生的蒸汽的量”指的是被提供到薄膜型蒸发装置中的容易聚合物质的单体蒸汽的总量。

30 用于提供含分子氧气体的方法包括可以直接将气体与容易聚合物质也就是

要加入的原料混合，通过鼓泡来实现或间接将溶在溶剂中的气体与容易聚合物质的混合来实现的。含分子氧气体，如图 1 所示，优选的通过含分子氧气体输送管（14）或含分子氧气体入口（13）被输送到薄膜型蒸发装置中的。用于此种方式输送的位置优选的是在装置中的搅拌转动轴（4）的机械密封（8）的外圆周部分。机械密封（8）是一种确保搅拌转动轴（4）不泄漏的装置。由于它，通过在与轴一起转动的转动环和固定环之间建立接触并且使得环相互间靠着滑动避免了泄漏，从而产生了几乎完全不漏气不漏水的密封。由于薄膜型蒸发装置的内部经常保持在加热状态并且趋于引起蒸馏组分的粘结和其聚合，因此，聚合物的最终粘度会妨碍转动轴的平稳转动。通过经过机械密封（8）的外圆周部分提供含分子氧气体，使得易于发生在机械密封（8）部分的聚合反应受到抑制。当经过含分子氧气体输送管（14）提供含分子氧气体时，如图 1 所示，该输送管布置在机械密封固定板（7）上，因此，这样输送气体避免了易于发生在机械密封（8）的外圆周部分的聚合反应，虽然上述的外圆周部分使其本身构成了加热的容易聚合物质的蒸汽存在的场所并且有导致聚合的趋势。

图 2A 显示的是在机械密封固定板（7）上的提供管（14）的一种方式 and 图 2B 显示的是供给入口（13）的一种设置方式。图 2A 的方式提供了具有穿过机械密封固定板（7）的含分子氧气体提供管（14）并且延伸到机械密封（8）的外圆周部分，图 2B 的方式没有提供这种管但是具有一穿过机械密封固定板（7）的供料入口（13）并且用于将含分子氧气体提供到机械密封（8）的外圆周部分。无论如何，从外部源头将含分子氧气体提供到在装置中的机械密封（8）邻近部分并且以这种形式提供的气体可以避免在机械密封部分发生聚合反应。顺便提一句，管（14）和进料入口（13）的数量不局限于一个，视情况可以是两个或更多。装置可以同时具有进料入口（14）和管（14）。管（1）的优点在于装置的制造容易而进料入口（13）的优点在于抑制由容易聚合物质的聚合反应产生的聚合物的粘附，这是因为管被埋在机械密封固定板（7）中使之没有起伏部分。管的材料可以是通常用于薄膜型蒸发装置的常用的材料。

在本发明中，提供含分子氧气体的地方并不被限定为上述的机械密封（8）的外圆周部分。作为可以如上所述向其提供含分子氧气体的薄膜型蒸发装置的具体例子，已知的薄膜型蒸发装置可以使用，该装置通过搅拌转动轴产生的离心力向其本身提供容易聚合物质以便在那里蒸发。薄膜型蒸发装置在其蒸发

部分(6)具有含分子氧气体进料入口(13)或含分子氧气体进料管(14)。进一步,如图1所示,本发明指定具有蒸发加热表面(3)薄膜型蒸发装置内部的部分作为蒸发部分(6),指定形成蒸发部分(6)的末端并且延伸到用于排出提取液的排料出口(10)的部分作为液体接收部分(12),并且液体接收部分(12)是蒸发部分(6)的一部分。具有液体接收部分(12)作为蒸发部分(6)一部分的薄膜型蒸发装置可以将含分子氧气体提供到液体接收部分(12)。

如图3B所示的液体接收部分可以作为具体实例使用,该液体部分具有如上所述方式的含分子氧气体输送管(14),液体接收部分(12),该液体接收部分(12)具有穿过液体接收部分(12)并到达其内部的含分子氧气体输送管。

10 如图3A所示的液体接收部分可以作为具体实例使用,该液体部分没有这种管但是具有含分子氧气体进料口(13),液体接收部分(12)具有穿过液体接收部分(12)的用于输送含分子氧气体的含分子氧气体进料口(13)。虽然,液体接收部分(12)与蒸发加热表面(3)之间的连通提供了一气体通道,通过含分子氧气体输送管(13)将含分子氧气体输送到液体接收部分(12)的中心

15 部分将使得气体与蒸馏组分容易混合。

顺便提一句,进料口(13)或管(14)可以在液体接收部分(12)的任何部位并且不会因为位置或数量而有差别。液体接收部分(12)也可在其外部设有用于加热提取液的加热部分。对于如此构成的装置,进料口(13)或管(14)被布置在除了加热部分之外的任何位置是可行的。管(13)的量不限于一个可

20 以是两个或更多。当需要时,气体进料口(13)和气管(14),可以同时使用。为了本发明的目的,管(13)优选延伸到接近液体接收部分(12)的中心。在机械密封(8)外圆周部分具有含分子氧气体输送管(14)或进料口(13)的装置可以在液体接收部分(12)上另外提供输送管(14)或进料口(13)。该管部件可以使用通常用于薄膜型蒸发装置的材料。

25 根据本发明的方法以上述方式提供含分子氧气体,当从薄膜型蒸发装置散发出来的蒸汽被提供到回收塔时,使得有效抑制容易聚物质在回收塔中的聚合反应成为可能。

(4) 提取液排料口

在本发明中,可以向提取液排料口(10)提供提取液或具有比提取液粘度

30 低的溶液。通常,由于排料口(10)被高粘度物质覆盖,该粘度本身降低了提

取液的流速，使得提取液容易在出口处淤塞，使得从薄膜型蒸发装置排出提取液变得困难。通过提供提取液到提取液排出口（10）甚至到与排出口（10）相连的外管（未示出），因此，使增加提取液在排出口（10）或与之相连的管中的流速并维持稳定的热交换成为可能。当使用未改性形式的提取液不合适时，
5 经过特殊处理的提取液制得的溶液可以作为提取液使用。除了提取液之外，当需要时可以使用其它来源的溶液，该溶液的粘度等于或高于提取液的粘度。

在本发明的薄膜型蒸发装置中，蒸发部分（6）包括作为其一部分的液体接收部分（12），该液体接收部分（12）指的是从蒸发加热表面（3）的较低端部到提取液排出口（10）部分。向薄膜型蒸发装置排出口（10）提供提取液是
10 通过提取液的循环完成的，该循环是从液体接收部分（12）的提取液进料口（10），可选择地经过与进料口（10）连接的外管（11），到液体接收部分（12）。管（11）是方便的因为它可以连续地将提取液提供到特定的地方。当供液恰巧是提取液时，如图1所示，上述的管（11）承担循环结构通过提取液排出口（10）和液体接收部分（12）。上述用于提供溶液的方法并不限于使用上述管（11）
15 也可以将溶液喷向出口（10）。

如图1所示的结构可以作为具体的实例使用，该结构具有上述的将提取液提供到排料口（10）的溶液输送管（11），该装置具有上述的含分子氧气体提供管（14）和含分子氧气体提供口（13）和进一步在液体接收部分（12）上配有用于提供提取液或具有比提取液粘度低的溶液到提取液排出口（10）的管
20 （11）和提取液进料口（未示出）。在液体接收部分（12）中，溶液输送管（11）可以改在任何地方。管的数量可以不考虑。管材可以使用通常用于薄膜型蒸发装置的材料。

（5）轴承部件

本发明使用的薄膜型蒸发装置不需要其内藏的搅拌转动轴（4）在其较低
25 端具有轴承部件。大型立式薄膜型蒸发装置，如图1所示，需要在较低端向其提供轴承部件（15），或需要增加轴径。由于轴径的增加提高了成本，频繁采取在较低部分提供轴承（15）。在较低部分的轴承部件（15）经常产生聚合物。在拥有轴承部件（15）的立式薄膜型蒸发装置中，通过轴承部分提取液输送管（27），提取液或比提取液粘度低的溶液被输送到轴承部件（15），如图4所示
30 该管是从装置的外部向转动轴设置的。通常，在薄膜型蒸发装置的轴承部分中，

转动轴（4）和轴承部件（15）之间的间隙有干燥的趋势因为它处于被加热状态。特别是，经受的负荷方向与轴向一致的止推轴承，其中有干燥的趋势并会导致容易聚合物质的聚合反应因为它出现大负荷轴承力和仅有少量的提取液侵入。搅拌转动轴（4）的转动速度因此降低。本发明，通过向轴承部件（15）
5 提供提取液或低粘度溶液而避免了轴承部分出现如堵塞或聚合反应的不利现象。

用于循环提取液通过该轴承部件（15）的方法可以包括朝着在蒸发部分的轴承部件（15）的方向布置轴承部分提取液输送管（27）并且用该管输送溶液。通过向着轴承部件（15）喷淋溶液，可以避免表面干燥和预防干燥和聚合反应的
10 的出现。当不向轴承部件提供提取液输送管（27）时，而是向轴承部件（15）预先设置输送润滑油的管时，就可以通过该管输送溶液。

（6）表面粗糙度

在本发明中，薄膜型蒸发装置能够进一步提高其效果，它是通过赋予暴露于容易聚合物质的薄膜型蒸发装置部分或全部表面表面粗糙度， R_y ，JIS（日本工业标准）B 0601（—1994）指定的，不大于 12.5，优选的不大于 3.2。当凹凸起伏出现在暴露于容易聚合物质的表面时，容易聚合物质粘结在或淤塞在表面的不均匀部分。由于没有聚合反应抑制剂出现特别是没有薄膜型蒸发装置中发生的容易聚合物质的冷凝液中出现，淤塞在金属表面的细微不均匀部分的冷凝液易于导致聚合反应。因此，通过去除金属表面的凹凸起伏，使得减少
20 容易聚合物质冷凝和淤塞的机会成为可能，同时有效地抑制聚合反应。由于接触表面非常光滑，冷凝液的移动被加速。为了获得这样的表面粗糙度，可以使用这种表面处理方法如机械抛光包括擦光和电解抛光。

磨光是一种抛光方法，主要用于获得平滑或光滑表面并且已知这些方式如用固体磨料粗抛光，用半固体磨料或不用磨料中级抛光，和精抛光。

磨光可以使用如皮革和布料的柔性材料和含油性剂，非油性剂，和含有三聚硅酸盐石，氧化铬，碳化硅，融凝铝土，煅烧铝土和氧化铬作为磨料的喷雾
25 级剂来实现。

电解抛光是一种通过溶解作用使金属表面平滑的方法。其中用于接触表面的材料是铁或钢，高氯酸溶液，和硫酸溶液，，磷酸溶液，和硫酸—磷酸溶液
30 可以用于电解磨蚀。由于铁和钢具有的纹理不仅随组分的不同而且随热处理和

机械加工的程度的不同而变化很大，可以适当地选择上述的磨料以适应有关的接触表面。通常加入到高氯酸类电解质的乙醚的量，电解温度，电流密度，电压，电解时间等，可以适当地选择以适应铁和钢材料。可选择地，在电解抛光后可以进行机械抛光。

- 5 在本发明中,容易聚物质的接触表面应当理解为包括提取液作为容易聚物质。提取液作为加料原料循环使用是许可的。

(7) 提取液出口的焊接部分

提取液出口(10)是在上述与容易聚物质接触的表面之中。在薄膜型蒸发装置的一种结构中，具有突出形状的提取液出口(10)是被焊接在那的，焊接部分优选被倒角。当暴露于容易聚物质的表面出现不平时，它将成为淤塞容易聚物质的原因和因此如上所述地粘结聚合物。当在用于连接出口(10)和液体接收部分(12)的部分形成角落部分时，聚合物易于粘结在角落部分。进一步，角落部分妨碍提取液的排出。通过倒角焊接部分因此避免液体淤塞在较低圆锥形部分，因此，可以避免聚合反应。倒角焊接部分优选的被赋予表面粗糙度，JIS B 0601(-1994)指定的Ry，不大于12.5，特别优选的不大于15 3.2。

(8) 刮水器

在本发明中使用的薄膜型蒸发装置没有必要区别其是立式和卧式结构。作为用于在蒸发加热表面(3)均匀散布原料提供液的刮水器(18)，立式薄膜型蒸发装置优选的具有如图5B所示的通过可动轮叶支承杆(19)固定在转筒(17)上的刮水器(18)。在薄膜型蒸发装置中，刮水器(18)通常被固定在转筒(17)的外圆周部分，该转筒连接在从搅拌转动轴(4)放射状突出的横梁上，并且该刮水器(18)用于在蒸发加热表面(3)上形成薄膜。在本发明中，优选的依靠可动轮叶支承杆(19)来调节刮水器(18)的表面压力。

25 使用可动轮叶支承杆(19)的原因如下。具体地说，为了调节刮水器压力，可使用依赖离心力的方法和依赖可动轮叶压力的方法。如图5A所示，在用通过刮水器支承金属(20)装置的离心力实施调节情况下，有时常会使聚合物粘结在刮水器(18)上。刮水器(18)的职能是避免液体在处理状态下飞溅，同时，刮和向下推粘结在表面上的高粘度液体。可是，用通过支承金属(20)离心力来实施调节的方法，因为支承金属与蒸发加热表面(3)之间的间隙大所
30

以易于产生聚合反应。相反，采取可动轮叶支承杆（19）的方法是可以有效避免蒸发加热表面（3）变干燥并且因为间隙小可以抑制聚合物在刮水器（18）上的粘结。图 5C 是图 1 中沿线 5c-5c 的横截面图，分别根据刮水器附件的状态比较用穿过刮水器（18）的刮水器支承金属（20）离心力来调节的情形和用可动轮叶支承杆（19）来调节的情形。图 5C 的调节采用的是搅拌转动轴的刮水器支承金属（20）的离心力，当转动轴的转动速度低时该调节具有降低薄膜形成速度的可能，然而，图 5D 的调节采用的是可动轮叶支承杆（19），其优点在于将使得用转动速度调节的面压保持不变。

（9）圆锥体的角度

在立式薄膜型蒸发装置中在其较低的端部从装置的较低终端部分向提取液出口处有一收敛的圆锥体，本发明提出所谓的圆锥角，也就是，在锥体产生线之间的夹角，在 40-70°，特别是在 50-70°。如果该角超过了 70°，过大的不利之处在于实施从薄膜型蒸发装置排放高粘物质变得困难。如果角度小于 40°，不足之处在于需要较低轴向部分的延长。图 6 描述一锥角（a）。该圆锥部分等于上述的液体接收部分（12）。

本发明特征在于循环上述提取液到原料进口（1）因此调节润湿液体的量在 0.02-2m³/mHr。因此，特征还在于在形成上述锥体的部分中恒定存在着一溶液。然而，该溶液，根据加热蒸发表面的移动在粘度上的增加，特别是在圆锥体的近傍由于粘度增加的缘故溶液的排料速度被降低。进一步，在加热蒸发表面（3）上，浓缩液体薄膜被连续供给液体的前进力和液体分配板（5）的离心作用推动，散布，并且在出口方向排出。在上述的圆锥体上，因为没有离心力作用而使得提取液由于粘度的上升容易淤塞。本发明的方法，在立式薄膜型蒸发装置中，其在较低的末端形成一从装置的较低的终端部分向提取液出口处收敛的圆锥体，在圆锥体生成线之间的形成的角度，优选在 40-70°范围内。允许向具有这种夹角圆锥体的装置同时提供作为含分子氧气体进料口的输送管和液体接收部分的排料口的输送管。

（10）向下倾斜度

当使用卧式薄膜型蒸发装置时，其安装是需要上述蒸发加热表面的向下倾斜度不小于 1/200，优选的是在 1/200-1/10 的范围内，特别优选的是在 1/100-1/10 的范围内。在卧式薄膜型蒸发装置中，虽然冷凝液体向出口的输送时在没有重

力作用，但冷凝液浓度的增加却与上述在立式薄膜型蒸发装置中的方式相同。赋予上述倾斜度，结果是避免容易聚合物质在蒸发装置的内部淤塞。

(11) 提取液储槽

本发明方法的特征在于在薄膜型蒸发装置中循环使用至少部分提取液或将
5 粘度低于提取液的一种溶液提供到原料进口(1)。当循环使用提取液时，如图
7所示提取液可以暂时存储在储槽(29)中并且该储槽可以用于上述循环使用。
进一步许可在储槽(29)中的提取液经受特殊处理如热分解和然后将处理过的
液体循环使用。即使当提取液以其未改性的形式而不能用时，通过对其进行上
述处理该储槽(29)能够使液体适于循环使用。当提取液恰巧含有如丙烯酸二
10 聚物这种高沸点物质时，原材料的有效使用可以被实现通过使用储槽(29)作
为热分解容器和因此分解二聚物并将其转化为作为最终产品的丙烯酸。顺便提
一句，用于热分解的容器的温度条件可以被适当地选择以适应容易聚合物质和
其中含有的高沸点物质的特性。当提取液或比提取液粘度低的溶液被输送到提
15 取液排料口(10)或当上述的溶液被输送到轴承部件(15)时，为了避免轴承
部件(15)变干燥或发生聚合反应，其中被使用的溶液注定要从上述出口(10)
形成提取液。在本发明中计算上述润湿液体的量时，上述输送的溶液被包括在
提取液中。

(12) 液体密封

本发明允许从布置在薄膜型蒸发装置上部的回收塔提取的液体作为用于进
20 料的原材料使用。例如，在丙烯酸的加工生产中，使用薄膜型蒸发装置作为再
沸器用于来自于丙烯酸回收塔提取液体。在此种情况下，如图7所示通过将
蒸汽排料出口(2)处的蒸馏组分循环到布置在薄膜型蒸发装置上部的回收塔
(22)并且用从回收塔(22)的提取液作为原材料并加入到薄膜型蒸发装置中，
能够回收作为在回收塔(22)中的产品的容易聚合物质，和同时，使用从回收
25 塔提取的液体作为用于加入到薄膜型蒸发装置的原材料，结果是回收利用从回
收塔提取的液体提高了提纯的产量。进一步，容易聚合物质的提纯效率提高，
因为在薄膜型蒸发装置中的蒸发进行的非常快并且聚合反应被有效的抑制。

由于薄膜型蒸发装置允许一短暂的停留时间，所以用原材料进料液体以固
定的量不断地被输送到装置中这点是重要的。如果不能以固定量提供原材料，
30 操作将丧失稳定性和装置将遭遇如形成聚合物的这种问题。本发明将从液体接

收部分（12）提取的液体循环使用用于确保稳定提供原材料的目的。当从回收塔（22）提取的液体被用于上述进料的原材料时，有可能出现不能以固定量提供原材料的可能性。可以从逻辑上解释这种不足，通过假设气体漏到管线（23）中，该管线起始于回收塔（22）并返回到薄膜型蒸发装置，由于气体的上升迫使从回收塔提取的液体回流。因此，本发明，期望如图 7 所示容易和稳定地提供原材料，它可通过用从回收塔提取的液体密封管或通过从回收塔提取的液体提供到薄膜型蒸发装置中来实现。

10 优选的，在此情况下，使用从回收塔（22）提取的液体的密封部分（23）被布置在管的一部分上，该管将回收塔（22）的提取液出口和薄膜型蒸发装置连接在一起。

这种液体密封部分是通过在管的一部分中布置一突出部分并在该突出部分中设置用从回收塔（22）提取的液体填满的液体储留部分获得的，该突出部分是在回收塔底部的下面的并且到达薄膜型蒸发装置的原材料提供部分的上方，该管将回收塔（22）的提取液出口与薄膜型蒸发装置相互连接起来。图 7 显示了该方案的一实例。非此即彼，如上所述的从回收塔提取的液体在压力下向薄膜型蒸发装置的供料可以通过提供一具有液位指示器的回收塔实施，该液位指示器能够在回收塔（22）的一固定位置确定在回收塔底部的液位位置（25，例如）和，同时，在连接底部出口和薄膜型蒸发装置的一部分管上设置一压力装置，并且在压力下驱动从回收塔（22）提取的液体到薄膜型蒸发装置。本发明特别优选通过在压力下驱动提取液来向薄膜型蒸发装置提供原材料。优先的原因是

15 20 以这种方式实施的供料还允许减少容易聚物质在回收塔中的停留时间。

与薄膜型蒸发装置连接的回收塔（22）不需要对其因素作任何限定，如理论上的工艺步骤数量，回收塔的直径，所使用的填料的选择，和填料的类型，如果使用的話。仅仅需要从回收塔提取的液体含有容易聚物质。

25 实施例

现在，本发明将参考实施例详细描述如下。

（实施例 1）

实施回收丙烯酸 2-乙基己酯。使用一具有 1500mm 内径的立式薄膜型蒸发装置，使用具有表面粗糙度， R_y , 3.2 的蒸发加热表面和通过可动轮叶的压力固定的刮水器，以及在其中引入的一具有 50° 锥角的圆锥体，含分子氧气体

30

进料口被提供在机械密封的外圆周部分和用于提取液出口的焊接部分倒角。

首先, 作为用于供料的原材料, 含有 80wt.%的丙烯酸 2-乙基己酯和 1wt.% 丙烯酸的溶液以 $1.8\text{m}^3/\text{Hr}$ 的速度穿过薄膜型蒸发装置。从薄膜型蒸发装置提取的液体被导入到储槽中和储槽中的部分提取液被薄膜型蒸发装置循环使用。含
5 分子氧气体以 $2.6\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 的速度被提供到薄膜型蒸发装置中。至于蒸馏的条件, 将加热表面的温度调节在 $110-130^\circ\text{C}$ 范围和压力是 10 毛。

在此情况下, 从储槽到薄膜型蒸发装置循环的液体的量被设置在 $3.8\text{m}^3/\text{Hr}$ 以便将在每单位长度上的润湿液体的量相对于从薄膜型蒸发装置底部提取的液体量固定在 $0.9\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 。从薄膜型蒸发装置较低部分提取的液体的量是
10 $4.1\text{m}^3/\text{Hr}$, 其中 $0.3\text{m}^3/\text{Hr}$ 部分作为废液而被丢弃。

当连续 6 个月进行上述操作时, 还可以稳定地实施而没有产生如聚合反应的问题。

(比较例 1)

完成薄膜型蒸发装置的操作是按照实施例 1 的程序但是省略了从储槽到薄
15 膜型蒸发装置的液体循环并且相对于从薄膜型蒸发装置底部提取的液体量将在每单位长度上的润湿液体的量改变为 $0.01\text{m}^3/\text{Hr}$ 。

当实施这种操作时, 由于单位长度上的润湿液体的量的短缺变干的薄膜型蒸发装置部分导致聚合物的形成。这样形成的聚合物迫使操作不能连续五天进行。

20 (比较例 2)

按照实施例 1 的程序完成操作但是省略了导入任何氧气。操作不能连续两月进行。

(实施例 2)

根据图 7 所示的加工方法, 一回收塔被设置在薄膜型蒸发装置的上部和从
25 回收塔提取的提取液进一步作为进料原材料使用。在回收塔底部的下面并且到达上述原材料薄膜型蒸发装置的进料部分的上面的管中形成突出部分以提供液体密封。

对于在回收塔中的蒸馏, 使用具有 1300mm 内径的蒸馏塔并内装 10 级不
30 锈钢 (SUS316) 筛板。塔顶压力保持 30 毛并在温度 58°C 条件下从塔顶供入原

在此使用的立式薄膜型蒸发装置具有 1500mm 的内径，使用的蒸发加热表面具有表面粗糙度， R_y 为 3.2 和通过可动轮叶的压力固定的刮水器，并且内装具有 50° 锥角的圆锥体，提供在机械密封部分外圆周的含分子氧气体入口和用于提取液出口的焊接部分倒角。

- 5 作为输送的原材料，含有 24wt% 的丙烯酸和 56wt% 丙烯酸丁酯的溶液以 $4.6\text{m}^3/\text{Hr}$ 的速度被送入回收塔。输送到薄膜型蒸发装置的含分子氧气体的量被设定为 $0.1\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 。

在此种情况下，从储槽到薄膜型蒸发装置循环的液体的量被设定为 $3.4\text{m}^3/\text{Hr}$ 以便将在每单位长度上的润湿液体的量相对于从薄膜型蒸发装置底部
10 提取液量固定在 $0.8\text{m}^3/\text{mHr}$ 。从薄膜型蒸发装置较低部分提取的液体的量是 $4.0\text{m}^3/\text{Hr}$ ，其中 $0.6\text{m}^3/\text{Hr}$ 部分作为废液而被丢弃。

当连续 6 个月进行上述操作时，可以稳定地实施而没有产生如聚合反应的问题。

（比较例 3）

- 15 按照实施例 2 的程序进行操作是但是省略了布置在管上在回收塔底部的下面并且到达薄膜型蒸发装置的原材料进料部分的上面的突出部分以避免提供液体密封，原材料不能可以固定量提供并且在薄膜型蒸发装置中形成聚合物。这样，操作不能连续两月进行。

在此作为参考其引入包括详细说明，权利要求，附图和摘要的申请日是
20 1999 年 4 月 23 日 No.11-116991 的日本专利申请的全部内容。

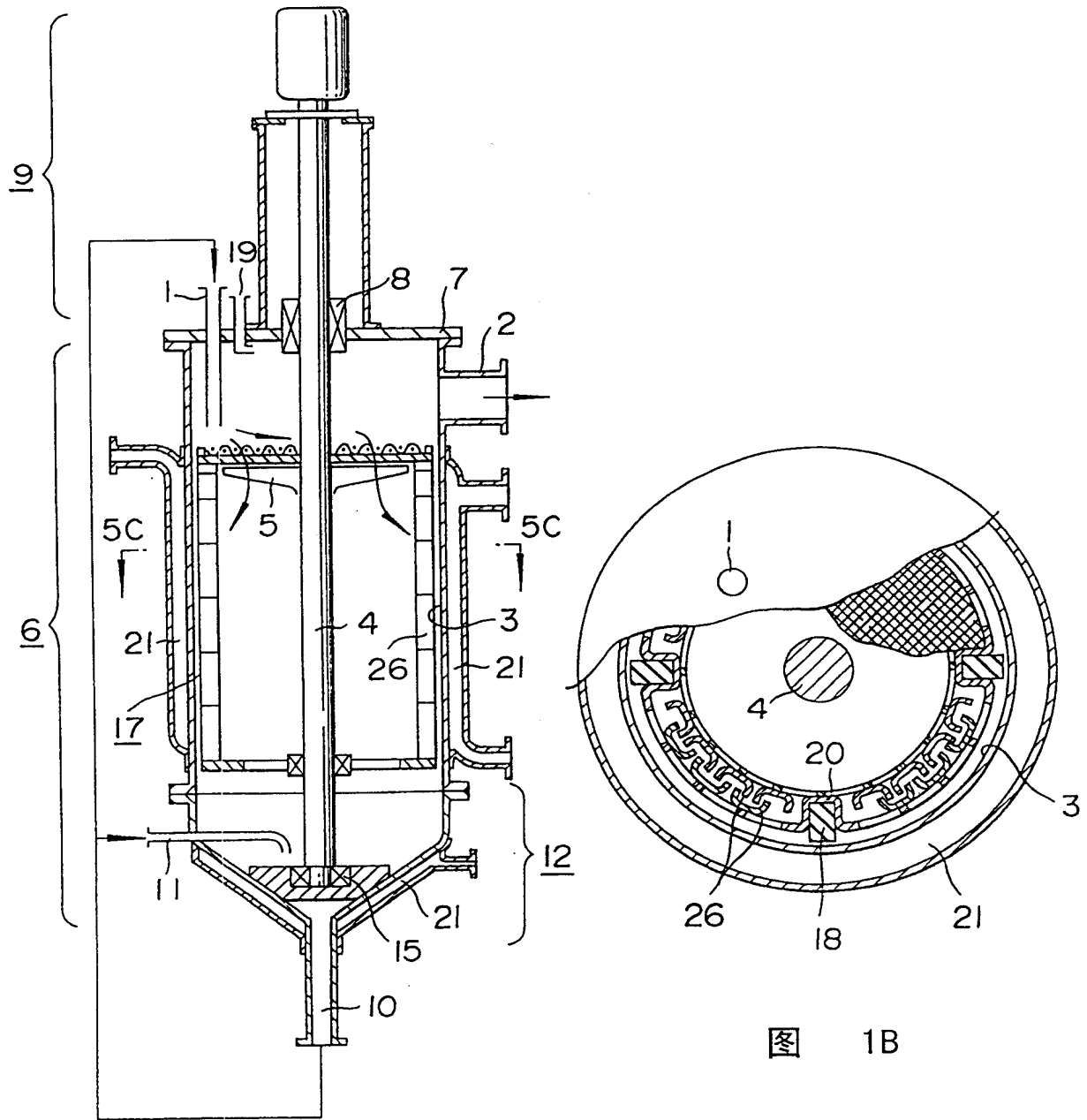


图 1A

图 1B

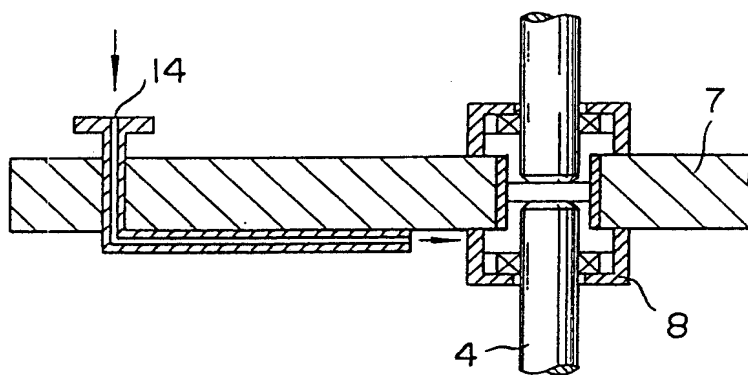


图 2A

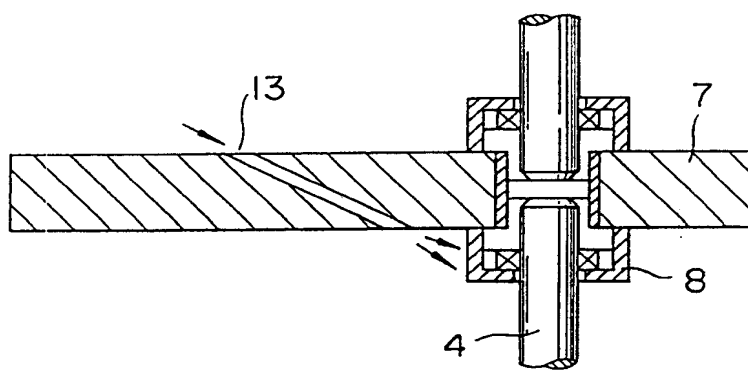


图 2B

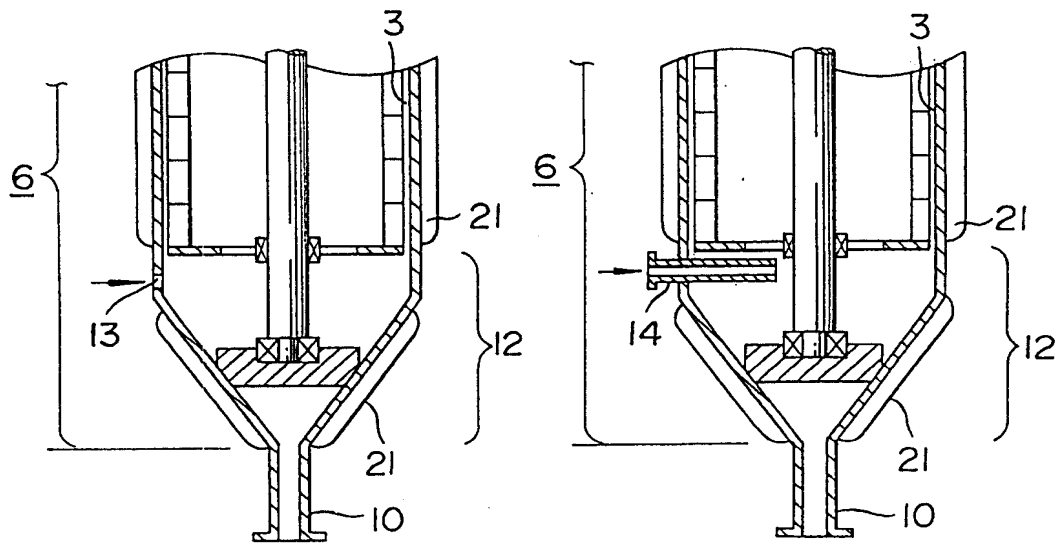


图 3A

图 3B

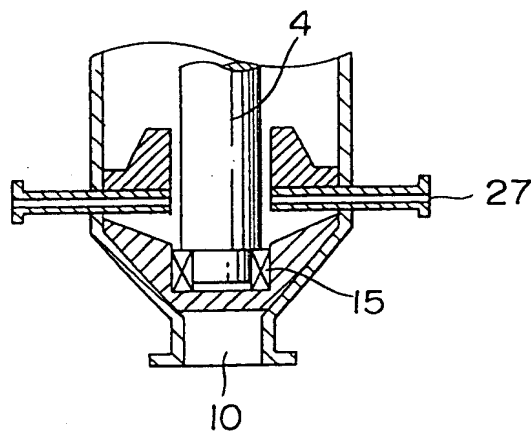


图 4

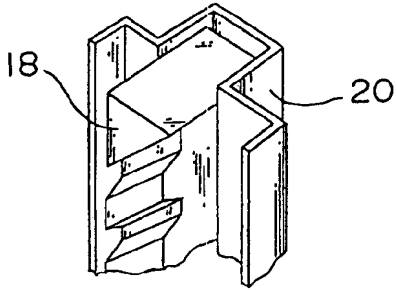


图 5A

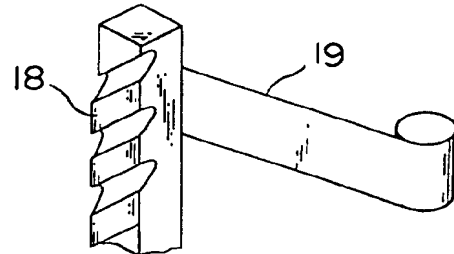


图 5B

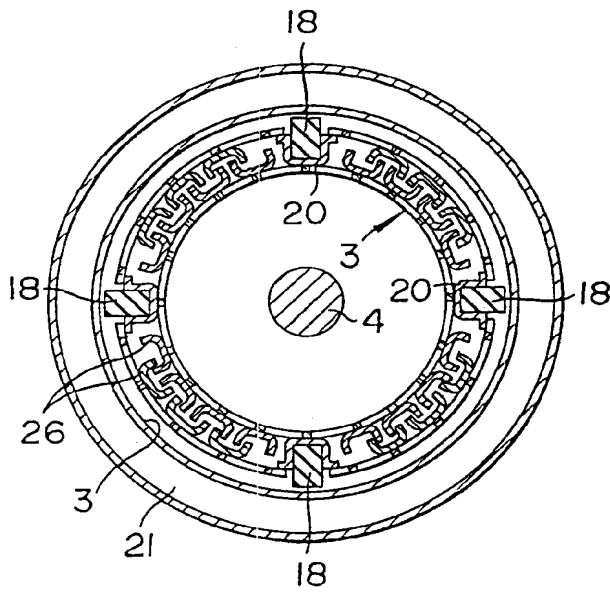


图 5C

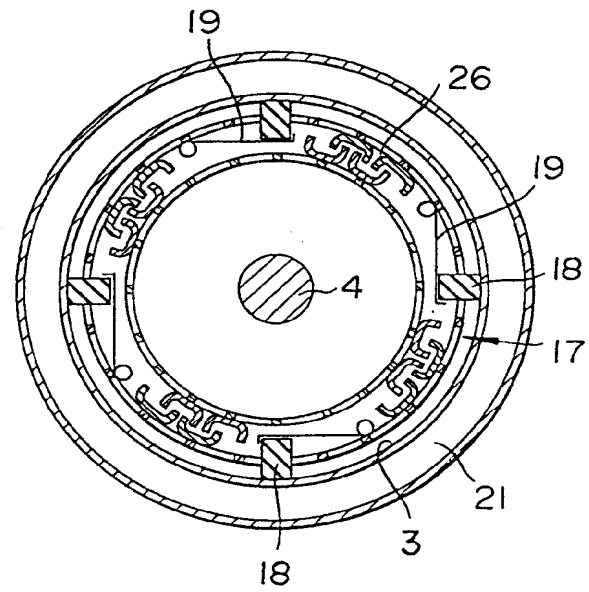


图 5D

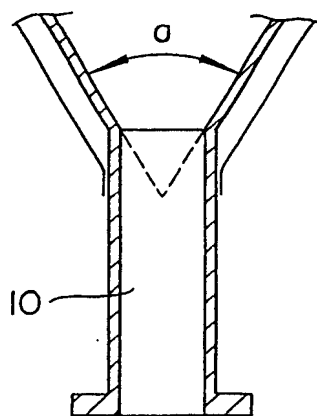


图 6

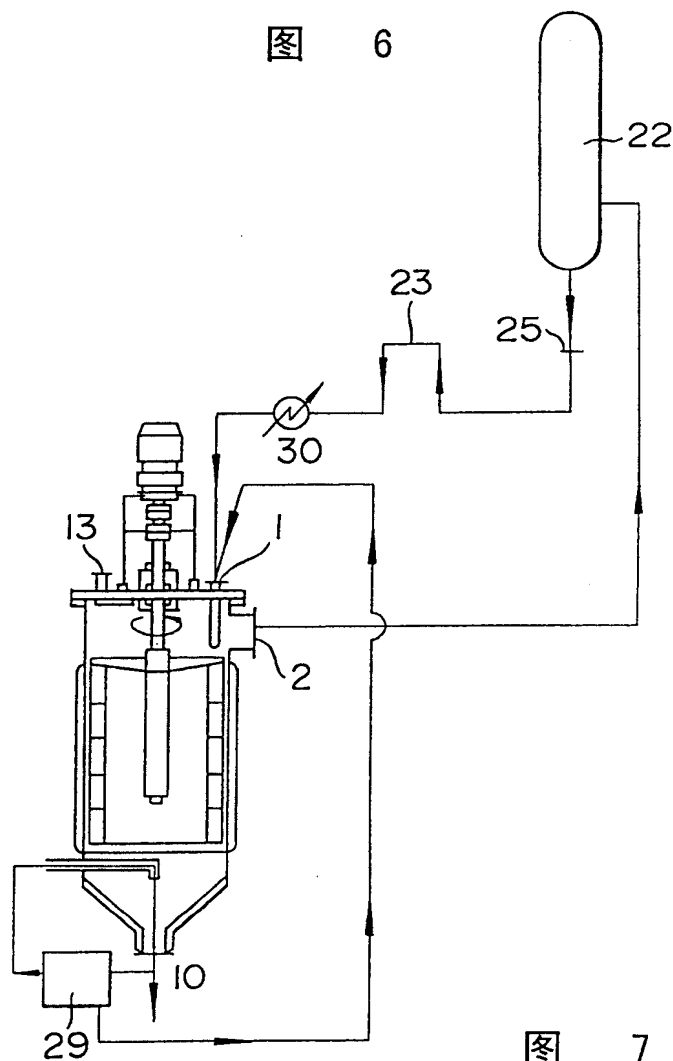


图 7

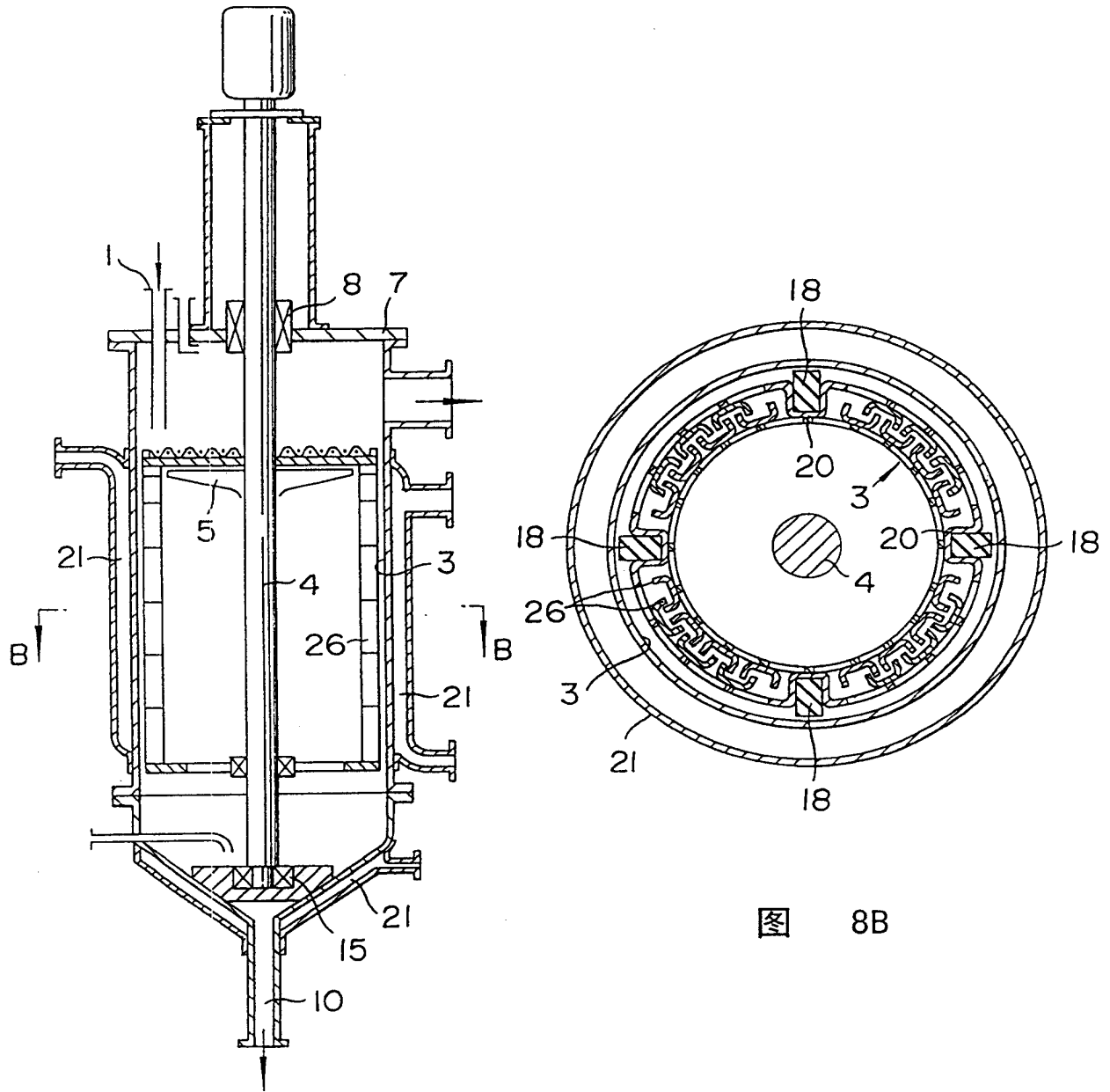


图 8A

图 8B