[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 67/54

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00128303.0

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210246C

[22] 申请日 2000.11.8 [21] 申请号 00128303.0

[30] 优先权

[32] 1999.11.8 [33] JP [31] 317548/1999

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 米田幸弘 西村武 新谷恭宏 松本初

审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

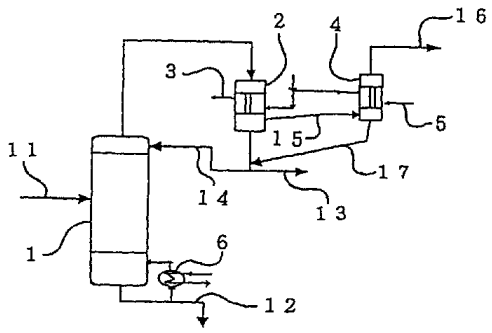
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 含易聚合物质溶液的蒸馏方法

[57] 摘要

本发明提供了蒸馏含易聚合物质如(甲基)丙烯酸或其酯的溶液时，防止在蒸馏设备中发生聚合的方法。该方法包括用蒸馏塔蒸馏含易聚合物质的溶液的步骤，该蒸馏塔在其蒸气出口配备用于冷凝的冷凝器，在该冷凝器的蒸气出口还串联至少一个用于抑制聚合的冷凝器，由下游冷凝器冷凝来自上游冷凝器的蒸气中的易聚合物质。



ISSN1008-4274

1.一种用于蒸馏含易聚合物质的溶液的方法，该方法包括以下步骤：

（a）用蒸馏塔蒸馏含易聚合物质的溶液，该蒸馏塔在其蒸气出口配备用于冷凝的冷凝器，在该冷凝器的蒸气出口还串联至少一个用于抑制聚合的冷凝器；

（b）用下游冷凝器冷凝来自上游冷凝器的蒸气中的易聚合物质；

（c）使来自至少一个除用于冷凝的最上游冷凝器之外的冷凝器的冷凝液与来自用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝液合并；

（d）将用于冷凝的最上游冷凝器的冷冻剂进口温度控制在3-50℃范围，将用于抑制聚合的最下游冷凝器的冷冻剂进口温度控制在0-50℃范围，并且使得至少一个冷凝器的冷冻剂进口温度比其出口温度低1-25℃；

（e）使所述蒸馏塔在用于抑制聚合的最下游冷凝器的冷冻剂进口温度比用于冷凝的最上游冷凝器的冷冻剂进口温度低0-40℃下运行。

2.如权利要求1所述的蒸馏方法，其特征还在于所述用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝率不小于冷凝液总重量的85%。

3.如权利要求1所述的蒸馏方法，其特征还在于多个冷凝器是竖式管壳式热交换器，蒸气向下通过用于冷凝的最上游冷凝器的管。

4.如权利要求3所述的蒸馏方法，其特征还在于蒸气向上通过除最上游冷凝器之外的冷凝器的管。

5.如权利要求3所述的蒸馏方法，其特征还在于蒸气向下通过除最上游冷凝器外的冷凝器的管。

6.如权利要求1所述的蒸馏方法，其特征在于所述方法还包括用含稳定剂的溶液喷淋至选自多个冷凝器的至少一个冷凝器内的步骤。

7.如权利要求6所述的蒸馏方法，其特征还在于所述喷淋的溶液包含来自多个冷凝器的至少一个冷凝器的冷凝液。

8.如权利要求1所述的蒸馏方法，其特征在于所述方法还包括将来自用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝液的至少一部分返回蒸馏塔的步骤。

9.如权利要求1所述的蒸馏方法，其特征还在于在30-150℃的蒸馏温度下蒸

馏溶液。

10. 如权利要求 1 所述的蒸馏方法，其特征还在于下游冷凝器的传热表面积为用于冷凝的最上游冷凝器的 1-100％。

11. 如权利要求 1 所述的蒸馏方法，其特征还在于所述易聚合物质是甲基丙烯酸或丙烯酸，和/或甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

含易聚合物质溶液的蒸馏方法

本发明涉及对含易聚合物质如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯溶液的蒸馏方法。

对含易聚合物质如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯溶液的蒸馏方法中，采用包括加入阻聚剂和/或提供含分子氧气体步骤的方法，在还原气氛下尽可能降低温度，以抑制蒸馏时的聚合。

例如图 1 所示为蒸馏含易聚合物质溶液的现有方法，图中示出蒸馏塔(1)和冷凝器(2)。来自蒸馏塔(1)的塔顶的蒸气向上供给冷凝器(2)的侧管，从蒸出物管(13)获得被冷却水(3)冷凝的冷凝液(一部分馏出液被导入回流管(14))。另外，来自冷凝器的蒸气经冷凝器气体排出管(15)，放空或导入真空系统。

图 2 所示为蒸馏含易聚合物质溶液的现有方法，图中示出蒸馏塔(1)和冷凝器(2)。然而，与图 1 相反，来自蒸馏塔(1)的塔顶的蒸气向下供给冷凝器(2)的侧管，从蒸馏管(13)获得被冷却水(3)冷凝的冷凝液(一部分馏出液被导入回流管(14))。另外，来自冷凝器的蒸气经冷凝器气体排出管(15)，放空或导入真空系统。

然而，现有的蒸馏方法中，来自冷凝器的蒸气含有易聚合物质。所以，处于不能稳定操作的情况，因为在从冷凝器到喷射器或真空泵的管道、冷凝器到放空或除去有害物设备的管道、喷射器的出口或真空泵中，形成聚合的产物，常需要停止操作。

本发明的目的是提供：在蒸馏含易聚合物质如(甲基)丙烯酸和甲基)丙烯酸酯的溶液时，防止在蒸馏设备中聚合的方法。

本发明人经深入研究后解决了上述问题。结果，他们发现：如果蒸馏塔配备有至少一个抑制聚合的冷凝器，串联在配备在蒸馏塔的蒸气出口并用于冷凝的冷凝器的蒸气出口端，如果来自上游冷凝器出口的蒸气供给下游冷凝器，可解决上述问题。以这种方式，本发明人完成了本发明。

即，本发明蒸馏含易聚合物质溶液的方法包括下列步骤：用蒸馏塔蒸馏含易聚合物质溶液，该蒸馏塔在其蒸气出口配备用于冷凝的冷凝器，在该冷凝器的蒸气出口还串联至少一个用于抑制聚合的冷凝器，由下游冷凝器冷凝来自上游冷凝器的蒸气中的易聚合物质。

由下面的详细描述可以更好地理解本发明的这些和其它优点。

图 1 是现有技术方法的示意图。

图 2 是现有技术方法的示意图。

图 3 是本发明方法的示意图。

图 4 是本发明方法的示意图。

图 5 是本发明方法的示意图。

图中的符号说明：

1：蒸馏塔

2：第一冷凝器

3：第一冷却水

4：第二冷凝器

5：第二冷却水

6：再沸器

11：进料管

12：底部管

13：馏出液管

14：回流管

15：第一冷凝器的气体出口管

16：放空或真空系统(如喷射器)管

17：第二冷凝器的冷凝液管

本发明蒸馏易聚合物质溶液的方法包括下列步骤：用蒸馏塔蒸馏易聚合物质溶液，该蒸馏塔在其蒸气出口配备有用于冷凝的冷凝器，在该冷凝器的蒸气出口还串联至少一个用于抑制聚合的冷凝器，由下游冷凝器冷凝来自上游冷凝器的蒸气中的易聚合物质。

相当于本发明中的易聚合物质的可聚合单体，其例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯腈、它们的酯或衍生物。除了上述例子外，易聚合物质可以是包含高沸点物质、溶剂、或能产生易聚合物质的副产物的混合物。其中，有丙烯酸、丙烯酸酯(甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯)、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯(甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、叔丁酯、环己酯)、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

如果本发明中使用的用于冷凝的冷凝器和用于抑制聚合的冷凝器的总数是两

个或更多单元，则冷凝器量越多，操作越稳定。因此，冷凝器数不宜过多，因为设备和管道会更复杂，设备投资增加。总数为两个或四个单元时，蒸馏法可达到经济合理水平。总数为两个单元时，更有效。总数为一个单元时是不利的，因为聚合发生在下游管道或冷凝器出口管后的设备中、或在真空设备或鼓风机中，不能进行稳定操作。如果用于冷凝的冷凝器和用于抑制聚合的冷凝器的总数为两个或更多单元时，可长期稳定操作。

连接到各冷凝器的管道越短，越能有效抑制聚合。另外，管道宜与水平面成不小于 1^0 倾斜，使冷凝液或雾能迅速流动。

对本发明中使用的冷凝器，用于冷凝的上游冷凝器大多数可以是一个，或包括串联或成排排列的多个单元。通过用于冷凝的这一冷凝器，冷凝出尽可能多的冷凝液。本发明的特点是这种用于冷凝的上游冷凝器还配备至少一个串联的冷凝器，用于抑制聚合。

本发明中，串联的多个冷凝器中，上游冷凝器出口流体中的液体部分和蒸气部分，其蒸气部分供给下游冷凝器。本发明中，对供给的蒸气部分无特殊限制，不无论蒸气是否包括夹带物。

本发明中，较好的是：用于冷凝的最上游冷凝器的冷冻剂进口温度在 3-50℃范围，用于抑制聚合的最下游冷凝器的冷冻剂进口温度在 0-50℃范围，并且至少一个冷凝器的冷冻剂进口温度比其冷冻剂出口温度低 1-25℃。

当用于冷凝的最上游冷凝器的冷冻剂进口温度大于 50℃时是不利的，因为冷凝器的传热的表面积变大，经济性差，并且温度上升易引起聚合。最上游冷凝器的冷冻剂进口温度低于 3℃时，可以操作。然而，也是不利的，因为必须用激冷器冷却，许多情况下其负荷增加，经济性差。

当用于抑制聚合的最下游冷凝器的冷冻剂进口温度高于 50℃时，由于冷凝器气体出口处的未冷凝蒸气变多而不利，可能会引起在冷凝器气体出口管道中发生聚合反应，为减少未冷凝蒸气而使冷凝器的尺寸会变得极大。温度越低，本发明的效果越大。然而，如果温度太低，其经济性差。当最下游冷凝器的冷冻剂进口温度低于 0℃时是不利的，因为在加工包含水，甚至痕量水的流体的情况下会发生结冰。如果加工流体包含会结冰的组分时，宜考虑到冷冻剂温度不能太低。

串联的多个冷凝器中，至少一个冷凝器的冷冻剂进口温度与其出口温度差小于 1℃时是不利的，因为冷冻剂的流速超过了要求的流速。当该温度差大于 25℃时为宜，因为冷冻剂流速可适当放缓，且管道等也可变得紧凑。然而，由于易形

成不均匀部分如冷凝器中冷冻剂流中的滞止而变得不利，该部分的温度局部上升，易聚合物质会被聚合，热交换管内部被聚合产物堵塞，减小了冷凝器的实质上起作用的和有效的传热表面积，操作中出现困难。最上游冷凝器的冷冻剂进口温度最好比其出口温度低 1-25℃。

本发明中，如果冷冻剂为液体，对上述冷冻剂没有特别的限制，可根据冷冻剂的使用温度范围选择该冷冻剂。生产过程中使用的加工流体可冷却，以回收冷凝热。使用有机物质作为冷冻剂。然而，冷冻剂的例子包括溶液或水为宜，因为它们作为冷冻剂其冷却效果显著，且易得。溶液例子包括盐水作为抗冻剂(氯化钙溶液等)和乙二醇溶液。水包括去离子水、通过逆渗透膜的透过的水(transmitted water)、工业水和海水。如果需要，可进行化学处理，例如在溶液或水中加入杀菌剂、防腐蚀剂和防结垢剂。作为冷却冷凝器并在之后具有较高温度的冷冻剂的溶液或水，通过使用冷却塔或激冷器，将其冷却至冷凝器所需的温度。

即使用于冷凝的最上游冷凝器冷冻剂的进口温度等于用于抑制聚合的最下游冷凝器冷冻剂的进口温度，也可以达到本发明的效果。然而，最下游冷凝器冷冻剂的进口温度低于最上游冷凝器冷冻剂进口温度更有效。最下游冷凝器冷冻剂进口温度大于最上游冷凝器冷冻剂进口温度时是不利的，因为在下游冷凝器出口的未冷凝部分增加，降低了抑制聚合的作用。下游冷凝器冷冻剂温度较低为宜。然而，实际上，下游冷凝器的冷冻剂温度不能降低 40℃或更多。

另外，通过将从下游冷凝器出口的冷冻剂返回到用于冷凝的最上游冷凝器的进口，可有效利用冷冻剂。而且，有效的是：在冷却塔中被冷却的冷却水可用作用于冷凝的冷凝器的冷冻剂，由激冷器冷却的防冻剂和水可用作下游冷凝器的冷冻剂。这种情况下，不仅对从冷凝器出口到排放-真空系统的管道中聚合的抑制作用高，而且与由激冷器负荷全部冷凝液相比，激冷器热负荷显著降低。因此，较为经济。例如，由冷却塔中冷却的冷却水用于冷凝用的最上游冷凝器，以具有相应于几乎全部冷凝液的热负荷，而由激冷器冷却的冷却水用于下游冷凝器时，可以使全部蒸气有效冷凝，尽管激冷器的热负荷很小，抑制聚合的效果优良。

本发明中，来自冷凝用的最上游冷凝器的冷凝液量越大，其效果越好。冷凝用的最上游冷凝器的冷凝率不小于全部冷凝液的 85％为宜，不小于 90％较好，不小于 96％更好，最好是全部冷凝液。另外，不必特地为调节冷冻剂温度和流速，以达到如此降低冷凝液量而操作。冷冻剂温度和流速可调节至尽可能冷。

多个冷凝器的冷凝率总和最好是全部冷凝液。然而，实际的冷凝率不小于 96

%为宜，不小于99%更好，最好不小于99.9%。

根据本发明，传送来自冷凝器的冷凝液的方法包括分别传送来自各冷凝器的冷凝液，或在同一部分收集各冷凝器的冷凝液。然而，含(甲基)丙烯酸或其酯的溶液是易聚合的。因此，较好的应使来自下游冷凝器的冷凝液与来自上游冷凝器的冷凝液合并，并在同一部分收集。由于夹带来自蒸馏塔的含稳定剂的溶液，来自最上游冷凝器的冷凝液含有很多稳定剂。所以，应使来自下游冷凝器的冷凝液尽可能快地与来自冷凝用最上游冷凝器的冷凝液合并，可抑制下游冷凝器的冷凝液管中的聚合。具体而言，更好的模式是除冷凝用的最上游冷凝器外，至少一个冷凝器的冷凝液与来自冷凝用的最上游冷凝器的冷凝液合并。如后面所述，可通过与稳定剂一起流动，以合并生成的冷凝液喷淋冷凝液和蒸气管道。

而且，本发明中，较好的模式是将来自用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝液至少部分返回蒸馏塔。冷凝器的冷凝液中所含稳定剂宜再次返回蒸馏塔，稳定剂在塔和冷凝器中可循环再使用。

由冷凝器冷凝的冷凝液可加到一罐中。来自各冷凝器的冷凝液可通过各自的管道加到同一罐中，但是，较好的是来自各冷凝器的冷凝液经管道汇集在一起，再加入到该罐中。由于夹带来自蒸馏塔的含稳定剂的溶液，来自用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝液含有许多上述的稳定剂。因此，由于通过管道将来自各冷凝器的冷凝液收集合并，可抑制下游冷凝器的冷凝液管道中的聚合。另外，槽部分可置于冷凝用的最上游冷凝器的下部，来自下游冷凝器的冷凝液可通入其中。另外，如可自动测量槽部分的液面，用泵排放溶液，以保持设定水平。然后，用一部分溶液在塔内回流，另一部分用作馏出物，其余部分用于在冷凝器内喷淋。这种情况下，一般移出馏出物，通过调整馏出物流速保持槽的设定水平。如果在同一部分收集各冷凝液，按这种方式可简化管道，减少设备和简化系统。因此，较好的应考虑加入阻聚剂和系统的经济性。

对本发明中冷凝器的形式没有特别的限制，但其例子有卧式管壳式热交换器、竖式管壳式热交换器和气压冷凝器，气压冷凝器中，通过强制循环冷凝液，用液体冷却器冷却的溶液喷淋蒸气相。然而，卧式管壳热交换器常会引起在其管壁外的壳一侧冷凝，在出现聚合引起的故障时难以冲洗。另外，必须均匀提供稳定剂，抑制聚合，以及进行如再次冷却溶液至更低的低温以便能稳定地操作。因此，竖式管壳热交换器和气压冷凝器为较好，最好是竖式管壳热交换器。气压冷凝器尽管其尺寸较大，但由于抑制聚合，所以是较好的。对这种情况下的液体冷

却器没有特别的限制，但其例子有管壳型热交换器、螺旋形片状热交换器和板框型冷却器。

本发明中，如果冷凝器是竖式管壳热交换器，蒸气通过其壳或管。然而，如果蒸气通过壳，当出现聚合引起的故障时，难以冲洗。另外，当采用喷淋法加入含稳定剂的溶液时，会在管子外层形成不均匀的液膜，并且在冷凝液中出现含浓度不够高的稳定剂部分。因此，易出现聚合引起的故障。另一方面，如果蒸气通过管，当出现聚合引起的故障时易于冲洗。另外，由于采用喷淋法加入含稳定剂溶液时，由于形成均匀的液体膜，所以能稳定操作，该稳定剂作用于甚至来自用于冷凝的最上游冷凝器的冷凝液，冷凝液就难以聚合。

本发明中，如果用于冷凝的最上游冷凝器是竖式管壳式热交换器，操作时，蒸气向上或向下通过管内。如果蒸气向上通过，并且蒸气流速(负荷)过大，会因为冷凝液和/或含稳定剂喷淋溶液向下通过而发生溢流。因此，这种情况并不好。另外，局部出现很少聚合时流动通道变窄，发生溢流，操作无法继续，也是不好的。另外，如果蒸气向上通过，大部分蒸气在管的下部冷凝。所以，产生的溶液冷却不充分，冷凝液温度变得较高。然而，如果蒸气向下通过，产生的溶液能充分冷却。所以，能较好地抑制聚合。因此，优选蒸气向下通过，因为操作范围变宽，并且即使难得地形成小的聚合物也能长期稳定操作。另外，有益于抑制冷凝器和从冷凝器到喷射器或真空泵的管道中的聚合。

如上所述，本发明中，蒸气最好向下通过用于冷凝的最上游冷凝器的管。然而，较好的是，除了用于冷凝的最上游冷凝器外，蒸气向上或向下通过冷凝器的管。另外，与冷凝用的最上游冷凝器类似，较好的是，除了用于冷凝的最上游冷凝器外，蒸气向下通过冷凝器管，因为冷凝液温度降低得更多。

本发明中，较好的是将含稳定剂溶液供给至少一个选自多个冷凝器中的一个，更好的是通过喷淋将该溶液供给下游冷凝器。这种喷淋法具有抑制冷凝器和管道中聚合的作用。含稳定剂溶液可以是与来自冷凝器的冷凝液和稳定剂的混合的溶液、或与其它加工液体和稳定剂混合的溶液。然而，优选前者。具体而言，较好的溶液是将稳定剂和按照上述通过合并来自下游冷凝器的冷凝液和来自上游冷凝器的冷凝液并在同一部分收集获得的冷凝液相混的溶液。除非喷淋冷凝器，经冷凝器中冷凝获得的新的冷凝液并不含有稳定剂。因此，因为发生聚合，这种情况并不好。

如果来自各个冷凝器的各冷凝液各自传送，各冷凝液有各自的罐或槽，并且

各冷凝器用各自的冷凝液喷淋以抑制聚合。这种情况下，不仅不能公用一个喷淋泵，而且各冷凝液被用作溶剂来溶解稳定剂，还需要各自的稳定剂罐。因此，该系统复杂化，从管理和经济考虑这种情况并不好。

冷凝器放置在越下游，该冷凝器的蒸气组成具有更低沸点组分。低沸点组分包括易聚合的杂质。这些杂质是在从喷射器和真空泵的管道、从喷射器的冷凝器至大气或去除有害物的设备的喷射器出口部分的管道中、或在真空泵中形成聚合产物的原因之一。因此，若各冷凝器用各自的冷凝液喷淋，则下游冷凝器用含沸点低得多的可聚合物质的溶液喷淋。所以，无论温度怎样降低，都很难排除蒸气中的低沸点组分的易聚合物质，这是不好的，因为易于在从真空泵的管道、从冷凝器至大气或去除有害物的设备的喷射器出口部分的管道中、或在真空泵中形成聚合产物。

另一方面，如果来自下游冷凝器的冷凝液合并到来自上游冷凝器的冷凝液管道，在同一部分收集合并成的冷凝液并且各冷凝器可以用通用溶液喷淋，则各冷凝器被含低浓度低沸点易聚合物质的溶液喷淋。所以这是较好的，因为可排除蒸气中的低沸点易聚合物质，这种物质很难在从喷射器和真空泵的管道、从冷凝器至大气或去除有害物的设备的喷射器出口部分的管道中、或在真空泵中形成聚合产物。

本发明中使用的蒸馏塔的例子有简单蒸馏塔和精馏塔如填料塔、泡罩塔和孔板塔。尤其较好的是有多个筛板的蒸馏塔或包含填料的蒸馏塔。从确保纯度和除去聚合产物考虑，较好的是多板的孔板塔。

蒸馏塔包括再沸器，其形式没有特别的限制，但其例子有管壳式热交换器(包括卧式管壳式热交换器和竖式管壳式热交换器)和强制循环再沸器。强制循环再沸器的传热面几乎没有气相，从抑制聚合考虑这种再沸器是较好的。另外，竖式管壳型热虹吸式再沸器从抑制聚合考虑也是较好的。

对本发明的蒸馏温度范围没有特别的限制，但在 30-150℃范围为宜，取决于易聚合物质的可聚合度。冷凝液和气体的温度必须低于蒸馏温度，尤其是塔顶温度。因此，在蒸馏塔顶温度低于 30℃时，冷凝器气体出口的未冷凝蒸气增加，必须考虑在冷凝器气体出口管中聚合的可能性。另外，为了减少未冷凝的蒸气，将冷凝器尺寸变得很大，这也是不好的。蒸馏温度大于 150℃时，由于易聚合物质常会在冷凝器的蒸馏塔内聚合而不利。

顺便说一句，上面的温度范围包括如蒸馏塔底温度、蒸馏塔顶温度、在蒸馏

塔是填料塔或板式塔时的约中间部位的温度范围。

对本发明的蒸馏压力没有特别的限制。然而，压力范围取决于蒸馏操作温度，在需蒸馏的物质混合物温度下的蒸气压时，蒸馏才可以操作。实际操作中，控制压力使之保持恒定，控制温度在 30-150℃范围。本发明中的操作压力可高于、或接近或低于环境压力。具体而言，本发明方法中，如果在低于环境压力下使用真空设备如 Roots 型真空泵、纳希泵和喷射器，能有效抑制真空设备中的聚合。

本发明中，较好的下游冷凝器的传热面的表面积宜为用于冷凝的上游冷凝器的传热面的表面积的 1-100%。当下游冷凝器的传热面的表面积小于用于冷凝的上游冷凝器传热面的表面积的 1%时，本发明的效果不明显。另外，在超过 100%的情况，可以获得本发明的效果。然而，由于超过用于冷凝的最上游冷凝器的传热面的表面积会极大地扩大下游冷凝器的传热面的表面积，增加设备投资，因此是不利的。传热面的表面积较好的为 1-100%，3-50%更好。

另外，为了抑制冷凝器进口的蒸气管道中的聚合，可采用下面列举的方法：包括加热步骤的方法，通过使用加热控制器或加热夹套管，防止引起聚合的蒸气冷凝；包括通过使用冷却控制器或冷却夹套管的冷却步骤的方法；保持冷凝液的液体膜以抑制聚合，和用含稳定剂的溶液喷淋防止聚合反应的方法。这种情况下，含稳定剂的溶液与冷凝器的冷凝液一起回收。

本发明中，对冷凝器进口的蒸气管道有特别限制，但可以用或不用含稳定剂的溶液喷淋。没有喷淋时也具有抑制聚合的作用，因为在冷凝器气体出口处的未冷凝蒸气明显减少。然而，如果喷淋，则抑制聚合的作用提高。

与本发明结合，在冷凝器气体出口到排放-真空系统的管道中，通过用夹套管或控制器加热防止蒸气冷凝，或通过冷却可抑制聚合。另外，同时可采用在有阻聚剂的蒸馏塔中加入含分子氧的气体抑制聚合。如果在蒸馏塔中加入含分子氧的气体，较好的是加入的气体中氧的重量流率不大于全部冷凝液或用于冷凝的最上游冷凝器进口处蒸气量的 2%。超过 2%时，由于易出现诸如冷凝器后的蒸气管道中的聚合等问题而不利。没有含氧气体也可以获得本发明的效果。然而，这种情况下蒸馏塔或再沸器部分中易出现聚合而不利。另外，对加入含氧气体的位置没有特别限制，但是气体宜于再沸器进口或塔底部位，在溶液中通入该气体。到目前，按照本发明，即使在仅进行这样的反向运动情况下出现聚合的故障，也能进行稳定操作。如果同时采用现有技术和本发明的方法，可获得更有效的结果。

如上所述，本发明的目的是抑制蒸馏中易聚合物质的聚合。然而，可有效进

行冷凝全部蒸气的蒸馏操作，作为额外的效果，并且可提高所要的产物的回收率。现有技术中，即使仅用一个增加了传热表面积的冷凝器企图完全冷凝易聚合的物质，不仅完全冷凝是不充分的，而且还出现聚合问题。本发明方法不仅可以抑制蒸馏中的聚合，而且可进行完美的操作，冷凝全部蒸气，提高所要的产物和原料的回收率。

根据本发明的方法，当蒸馏含易聚合物质如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的溶液时，可抑制蒸馏设备中的聚合。

下面，通过几个优选的实施方案的下列实施例与非本发明的比较例相比较，具体说明本发明。然而，本发明不受下述实施例的限制。

实施例 1

如图 3 所示，使用一蒸馏设备，该蒸馏设备配备有蒸馏塔、再沸器、第一竖式管壳式冷凝器、第二竖式管壳式冷凝器和喷射器。将含丙烯酸的溶液供给蒸馏塔，在蒸馏塔底部通入含氧气体，抑制聚合，该设备的操作条件为：塔顶压力为 47hPa，从塔顶部馏出丙烯酸，以连续提纯。蒸馏塔底部的操作温度为 95℃。在产生的冷凝液中加入阻聚剂，在第一和第二冷凝器的管的上部分别用产生的混合物喷淋，进行循环。第二冷凝器的传热表面积为第一冷凝器的 45%。蒸气向上通入第二冷凝器。第二冷凝器的冷却水进口温度为 23℃，出口温度为 25℃。来自第二冷凝器的冷却水出口的液体和冷却水混合，产生的混合物供给第一冷凝器的冷却水进口。第一冷凝器的冷却水进口温度为 24℃，出口温度为 36℃。结果，该设备可以操作 60 天无故障。设备停止操作和检测后，没有观察到聚合产物附着在第一和第二冷凝器的管上以及第二冷凝器上。另外，观察到极少量聚合产物仅附着在连接到第二冷凝器和喷射器的管道。

实施例 2

如图 4 所示，使用一蒸馏设备，该蒸馏设备配备有蒸馏塔、再沸器、第一竖式管壳式冷凝器、第二竖式管壳式冷凝器和喷射器。将含甲基丙烯酸甲酯的溶液供给蒸馏塔，该设备在塔顶压力为 160 hPa 下操作。从塔顶部馏出甲基丙烯酸甲酯，以连续提纯。蒸馏塔底部的操作温度为 50℃。在产生的冷凝液中加入阻聚剂，在第一和第二冷凝器的管的上部分别用产生的混合物喷淋，以进行循环。第二冷凝器的传热表面积为第一冷凝器的 5%。蒸气向下通入第二冷凝器。第一冷凝器

的冷却水进口温度为 30℃，出口温度为 45℃。第二冷凝器的冷却水进口温度为 2℃，出口温度为 4℃。结果，该设备可以操作 90 天无故障。设备停止操作和检测后，没有观察到聚合产物附着在第一和第二冷凝器的管、第二冷凝器、以及连接第二冷凝器和喷射器的管道上。

实施例 3

如图 5 所示，使用一蒸馏设备，该蒸馏设备配备有蒸馏塔、再沸器、第一气压式冷凝器、第二竖式管壳式冷凝器和喷射器。将含甲基丙烯酸羟基乙酯的溶液供给蒸馏塔，该设备在塔顶压力为 2.7 hPa 下操作。从塔顶部馏出甲基丙烯酸羟基乙酯，以连续提纯。蒸馏塔底部的操作温度为 95℃。用含阻聚剂的馏出物喷淋气压式冷凝器的内部，进行循环。第二冷凝器的传热表面积约为气压式冷凝器的液体冷却器的一半。蒸气向上通入第二冷凝器。第一冷凝器的冷却水进口温度为 30℃，出口温度为 37℃。第二冷凝器的冷却水进口温度为 7℃，出口温度为 10℃。结果，该设备可以操作 30 天无故障。设备停止操作和检测后，没有观察到聚合产物附着在第一和第二冷凝器的管上以及第二冷凝器上。另外，观察到极少量聚合产物仅附着在连接第二冷凝器和喷射器的管道上。

比较例 1

按照与实施例 1 相同的方式连续提纯丙烯酸，不同之处是在第一冷凝器和喷射器之间不设置第二冷凝器。第一冷凝器的冷却水进口温度为 22℃，出口温度为 33℃。结果，第 30 天，塔顶压力不能保持在 47 hPa，并且开始上升。设备停止操作并检测后，观察到聚合产物附着在连接第一冷凝器和喷射器的管道上。

比较例 2

按照与实施例 2 相同的方式连续提纯甲基丙烯酸甲酯，不同之处是在第一冷凝器和喷射器之间不设置第二冷凝器。结果，第 50 天，塔顶压力不能保持在 160 hPa，并且开始上升。设备停止操作并检测后，观察到聚合产物附着在连接第一冷凝器和喷射器的管道上。

比较例 3

按照与实施例 3 相同的方式连续提纯甲基丙烯酸羟基乙酯，不同之处是在第

一冷凝器和喷射器之间不设置第二冷凝器。结果，第 20 天，塔顶压力不能保持在 2.7 hPa，并且开始上升。设备停止操作并检测后，观察到聚合产物附着在连接第一冷凝器和喷射器的管道上。

在不偏离本发明的精神和范围下，可以改变本发明的各细节。而且，所提供的对本发明优选实施方案的描述仅用于说明，不构成对由权利要求书和其等价物所界定的本发明目的的限制。

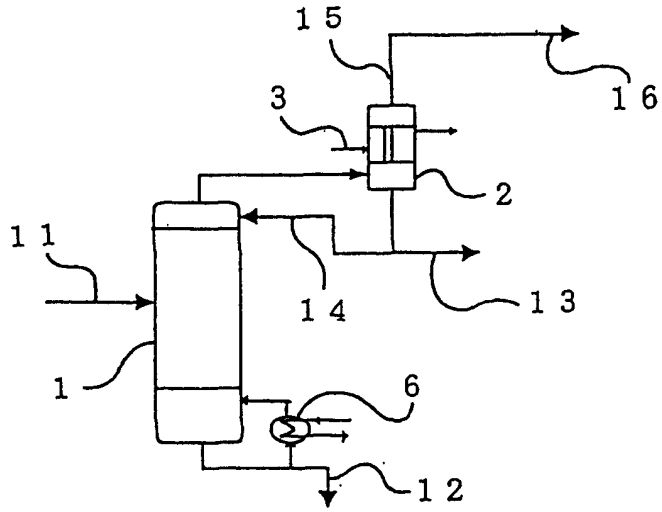


图 1

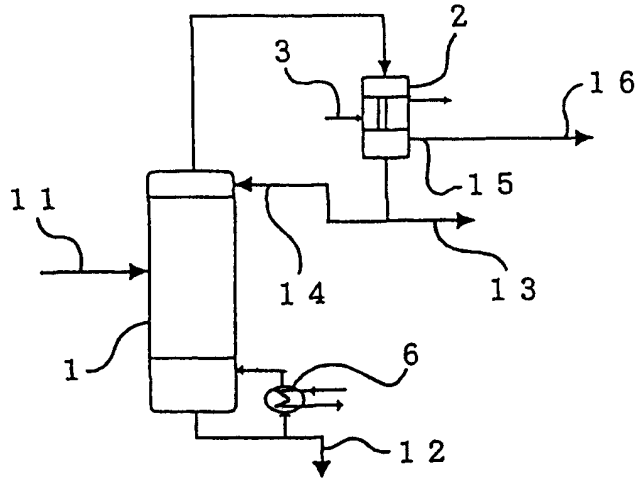


图 2

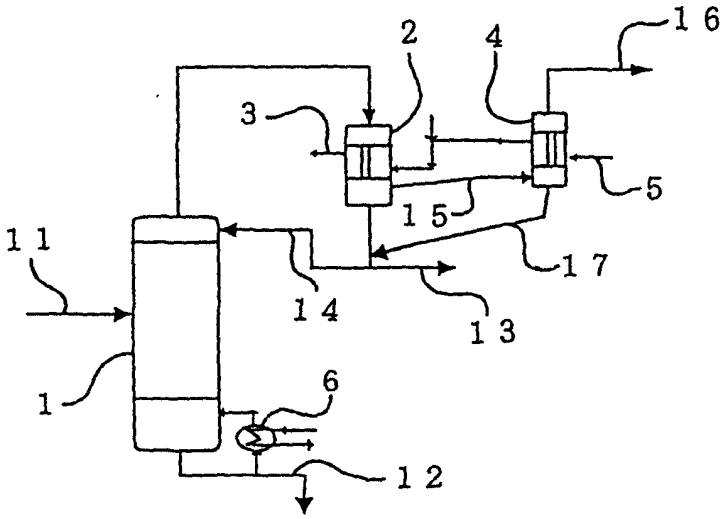


图 3

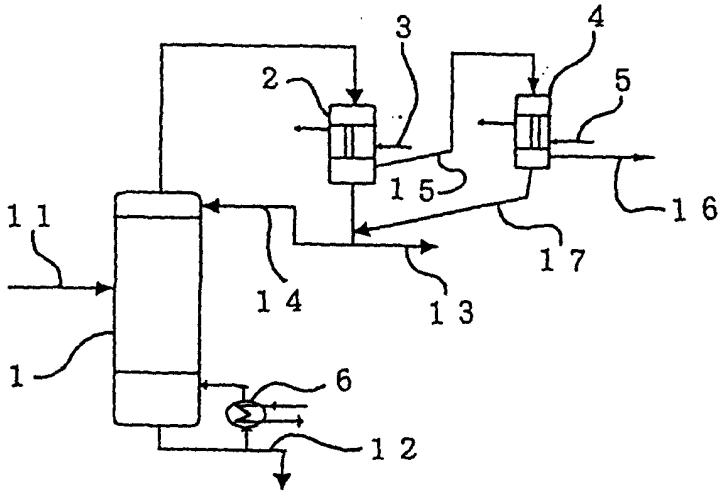


图 4

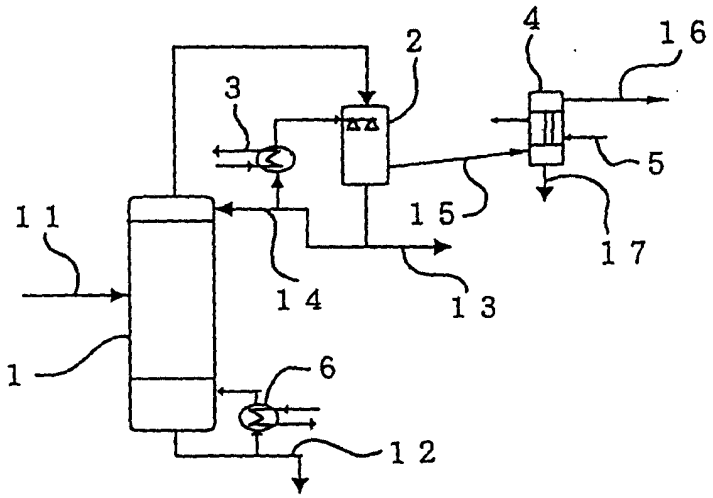


图 5