

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения (мет)акриловых кислот и к способу перегонки (дистилляции) (мет)акриловых кислот. Более конкретно настоящее изобретение касается способа предупреждения полимеризации мономеров, часто случающейся, когда акриловую кислоту, метакриловую кислоту или сложные эфиры указанных кислот, полученные каталитическим газофазным окислением пропана, пропилена или изобутилена, подвергают разделению, концентрированию и очистке методом перегонки.

Между прочим, при использовании в данном описании термин «(мет)акриловая кислота» означает либо одну кислоту из числа акриловой и метакриловой кислот, либо их обе, причем иногда акриловая кислота, метакриловая кислота или сложные эфиры указанных кислот могут называться как «(мет)акриловые кислоты» или «акриловые мономеры».

Предпосылки создания изобретения

Как правило, (мет)акриловые кислоты разделяют или очищают методом перегонки.

В последние годы для повышения эффективности разделения путем перегонки, увеличения выхода перегонки и т.д. были разработаны высокопроизводительные насадки, которые используют в настоящее время в дистилляционных колоннах для различных процессов. Однако, поскольку (мет)акриловые кислоты очень легко полимеризуются, традиционные тарельчатые дистилляционные колонны, особенно высокопроизводительные насадочные колонны, все еще имеют существенные недостатки, такие как нежелательное образование полимеров в указанных дистилляционных колоннах.

К настоящему времени в качестве способа предупреждения образования полимеров (мет)акриловых кислот были предложены способ усовершенствования конструкции тарелок дистилляционной колонны (выложенная заявка на патент Японии (КОКАИ) № 2000-300903), способ с использованием особого ингибитора полимеризации (выложенная заявка на патент Японии (КОКАИ) № 7-53449) и тому подобное. Но указанные традиционные способы все еще не способны обеспечить непрерывную работу дистилляционной колонны в течение длительного периода времени и периодически требуют ее проверки, промывки и ремонта и т.д., что влечет за собой остановку ее работы. Полимеры часто образуются с самого начала работы дистилляционной колонны. При образовании указанных полимеров нарушается стабильное течение газов или жидкостей в дистилляционной колонне, что часто вызывает такое явление, как дальнейшее ускорение образования полимеров.

Некоторые из указанных выше дистилляционных колонн снабжены кипятильником для повторного испарения (теплообменник, предназначенный для нагревания) с целью нагревания части кубового остатка, отведенного из дистилляционной колонны, с последующим возвратом нагретой жидкости обратно в нижнюю часть дистилляционной колонны. Кроме того, некоторые из дистилляционных колонн снабжены дефлегматором для конденсации дистиллята, отведенного из верхней части дистилляционной колонны, и затем возврата части полученного конденсата в дистилляционную колонну для повышения процентного содержания и чистоты отогнанных целевых продуктов.

Обычно при остановке описанной выше дистилляционной колонны, работающей при пониженном давлении, нагревание кипятильника прерывают, и внутреннее давление в дистилляционной колонне возвращают к нормальному уровню, вводя внутрь колонны инертный газ, такой как азот.

Однако в традиционных способах прекращения работы описанной выше дистилляционной колонны, работающей при пониженном давлении, инертный газ, такой как азот, подают в колонну до того, как внутри дистилляционной колонны будет достигнута достаточно низкая температура, то есть при условиях, когда дистилляционная колонна все еще заполнена большим количеством паров (мет)акриловых кислот, не содержащих ингибитора полимеризации. Поэтому (мет)акриловые кислоты имеют склонность к полимеризации с образованием их полимеров. Удаление образовавшихся при этом полимеров в дистилляционной колонне требует сложных процедур, что приводит к таким проблемам, как повышенные затраты на обслуживание и продленное рабочее время на периодическое обслуживание или ремонт колонны.

Между тем, когда давление внутри дистилляционной колонны возвращают к нормальному, подавая в колонну газ, обладающий эффектом ингибирования полимеризации, такой, как воздух, с тем чтобы предотвратить реакцию полимеризации при прекращении работы дистилляционной колонны, атмосфера в колонне может оказаться взрывоопасной. Поэтому такой способ не может быть приспособлен для указанной выше цели. Кроме того, в случае, когда инертный газ подают после достаточного снижения внутренней температуры дистилляционной колонны, уходит много времени на достаточное охлаждение дистилляционной колонны, т.е. до подачи в нее инертного газа, что приводит к низкой эффективности работы.

Между тем предполагается, что после выпуска всего кубового остатка в дистилляционной колонне жидкость, хранящаяся в дефлегматоре, возвращают обратно в колонну для охлаждения ее внутреннего пространства и затем доводят внутреннее давление дистилляционной колонны опять до нормального давления. Однако только жидкости в дефлегматоре недостаточно для охлаждения внутреннего пространства дистилляционной колонны. Кроме того, когда кубовой остаток при высокой температуре направляют в дефлегматор, то вследствие повышения температуры в дефлегматоре может быть вызвана нежелательная полимеризация (мет)акриловых кислот.

С другой стороны, в качестве указанного выше способа периодической промывки и ремонта в выложенной заявке на патент Японии (КОКАИ) № 2000-319223 предложен способ промывки дистилляционной колонны раствором основания, такого как гидроксид натрия и гидроксид калия, и затем промывки растворителем (более предпочтительно водой). Однако, как известно авторам данного изобретения, указанный способ не может обеспечить в достаточной степени удаление полимеров и твердых веществ, отложившихся в колонне.

Более конкретно, твердые вещества, образованные (мет)акриловой кислотой и/или сложными (мет)акриловыми эфирами, под действием щелочи увеличивают свою абсорбционную способность и набухают даже при небольшом количестве воды. Набухшие водой твердые вещества (набухшие твердые материалы) становятся липкими (в гелеобразном состоянии) и потому их нелегко отделить и счистить с частей, на которых они налипли или отложились. Кроме того, с частей дистилляционной колонны, которых водному щелочному раствору трудно достичь, таких как задняя сторона соответствующих тарелок, может оказаться трудным удаление твердых веществ, налипших или отложившихся на них.

Настоящее изобретение решает по меньшей мере часть указанных выше проблем. Целью настоящего изобретения является предложить способ промывки дистилляционной колонны, в которой разделяют и очищают неочищенные (мет)акриловые кислоты. В частности, предложить способ эффективной промывки дистилляционной колонны с предотвращением при этом примешивания загрязнений к (мет)акриловым кислотам и извлечением полезных материалов путем использования различных веществ, полученных от процессов, проведенных до или за дистилляционной колонной, в процессе получения (мет)акриловых кислот.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - пример технологической схемы, показывающей способ получения акриловой кислоты из исходного пропилена.

Фиг. 2 - другой пример технологической схемы, показывающей способ получения акриловой кислоты из исходного пропилена.

Фиг. 3 - еще один пример технологической схемы, показывающей способ получения акриловой кислоты из исходного пропилена.

Фиг. 4 - пример технологической схемы, показывающей способ получения акрилового эфира.

Фиг. 5 - вид, показывающей пример установки, содержащей дистилляционную колонну для получения неочищенного акрилового мономера и соединенное с ней оборудование.

Раскрытие сущности изобретения

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются некоторые из множества вариантов осуществления настоящего изобретения, тесно связанных друг с другом. Соответствующими вариантами осуществления являются следующие.

(IV) Способ получения очищенных (мет)акриловых кислот путем перегонки (мет)акриловых кислот с использованием дистилляционной колонны, включающий операции остановки и запуска в работу указанной колонны, включающий

последовательную промывку дистилляционной колонны следующими промывочными средствами:

- (1) вода;
- (2) водный раствор щелочи; и
- (3) органический растворитель.

(V) Способ получения очищенных (мет)акриловых кислот путем перегонки (мет)акриловых кислот с использованием дистилляционной колонны, включая операции остановки и запуска в работу указанной колонны, включающий

последовательную промывку дистилляционной колонны следующими промывочными средствами:

- (1) вода;
- (2) водный раствор щелочи;
- (2a) вода; и
- (3) органический растворитель.

В частности, описанными выше вариантами (IV) и (V) осуществления настоящего изобретения достигается указанная выше цель (3), и созданы они на основе следующих знаний, приобретенных авторами настоящего изобретения.

(1) Засоряющие вещества, образованные в дистилляционной колонне, состоят в основном из кислотных полимеров, полученных полимеризацией (мет)акриловых кислот, и легко растворяются в водном растворе щелочи.

(2) Щелочные компоненты эффективно удаляются промывкой водой.

(3) В случае наличия большого количества воды в дистилляционной колонне тратится много времени на достижение нормальных рабочих условий после возобновления работы колонны.

(4) Образование полимеров чаще происходит в период неустановившейся работы дистилляционной колонны после повторного запуска работы колонны.

(5) Образование полимеров можно заметно замедлить путем обезвоживания внутреннего пространства дистилляционной колонны.

(6) Различные вещества на основе органических растворителей, полученные в ходе технологических процессов, проведенных до или после дистилляционной колонны, можно эффективно использовать в качестве обезвоживающего средства.

(7) В случае присутствия остаточных щелочных компонентов (мет)акриловые кислоты имеют тенденцию разлагаться.

Далее настоящее изобретение описано более подробно.

Общее описание изобретения

Смеси, перегоняемые в соответствии с настоящим изобретением, включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту или эфиры указанных кислот, а именно (мет)акриловые кислоты. Указанные соединения иногда могут быть названы акриловыми мономерами. Например, способы по настоящему изобретению можно применять к акриловой кислоте, полученной газофазным каталитическим окислением пропана в присутствии катализатора, такого как смешанный оксидный катализатор на основе Mo, V и Te и смешанный оксидный катализатор на основе Mo, V и Sb, или (мет)акриловой кислоте, полученной газофазным каталитическим окислением пропилена или изобутилена в присутствии смешанного оксидного катализатора на основе Mo и V, с получением акролеина или метакролеина и затем газофазным каталитическим окислением полученного акролеина или метакролеина в присутствии смешанного оксидного катализатора на основе Mo и V. Описанный выше способ получения (мет)акриловой кислоты может быть осуществлен двухстадийным методом проведения реакций, в котором первую реакцию окисления пропилена с получением в основном акролеина и вторую реакцию окисления полученного акролеина с получением в основном акриловой кислоты проводят в отдельных реакторах, или одностадийным методом проведения реакций, в котором оба катализатора для первой и второй реакций загружают в один реактор и проводят в нем обе реакции одновременно. Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением могут быть также обработаны (мет)акриловые эфиры, полученные с использованием (мет)акриловой кислоты в качестве исходного материала.

Примеры акриловых эфиров могут включать метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксипропилакрилат, метоксиэтилакрилат или тому подобное, а примеры метакриловых эфиров могут включать соответствующие соединения аналогично перечисленным выше.

Реакционную смесь, полученную указанным выше газофазным каталитическим окислением, абсорбируют в воду с получением при этом водного раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту. Полученный водный раствор концентрируют в присутствии азеотропного средства, такого как спирты, кетоны и ароматические углеводороды, с получением неочищенной (мет)акриловой кислоты. Особенно предпочтительно в качестве азеотропного средства можно использовать метилэтилкетон, метилизобутилкетон, бензол и толуол.

Полученный описанным выше образом неочищенный акриловый мономер содержит высококипящие примеси, такие, как димеры, тримеры или тетрамеры акрилового мономера, этерифицированные продукты указанных олигомеров, малеиновый ангидрид, бензальдегид, β -гидроксипропионовая кислота, эфиры β -гидроксипропионовой кислоты, β -алкоксипропионовая кислота и эфиры β -алкоксипропионовой кислоты. В настоящем изобретении содержание акрилового мономера в смеси, подаваемой в дистилляционную колонну, составляет обычно не менее 2% по массе, предпочтительно не менее 5% по массе, более предпочтительно не менее 10% по массе. Хотя акриловый мономер присутствует в низкой концентрации, смесь или композиция, содержащая, кроме акрилового мономера, примеси и/или воду, имеет тенденцию очень легко полимеризоваться в условиях температуры и давления, используемых при проведении обработки перегонкой в дистилляционной колонне. Кроме того, такая полимеризация имеет тенденцию к тому, чтобы инициироваться на начальной стадии обработки перегонкой. Соответственно, поскольку настоящее изобретение применимо в более широком диапазоне (содержаний акрилового мономера), то даже технологическая жидкость, содержащая небольшое количество акрилового мономера, может быть очень эффективно обработана.

То есть перегонка (мет)акриловых кислот (акриловых мономеров) в соответствии с настоящим изобретением обычно означает процесс (процесс очистки) для получения высокочистых акриловых мономеров. Однако настоящее изобретение не ограничивается данным процессом и может быть также применено к такому процессу для извлечения (отделения и концентрирования) богатых акриловыми мономерами компонентов из смеси, содержащей акриловые мономеры.

Далее объясняется процесс, показанный на фиг. 1. На фиг. 1 буквой А обозначена колонна для сбора акриловой кислоты, В - водоотделительная колонна, С - колонна для отделения низкокипящих фракций (колонна для отделения уксусной кислоты), D - колонна для отделения высококипящих фракций (колонна для очистки акриловой кислоты) и Е - колонна для разложения высококипящих фракций.

Содержащий акриловую кислоту газ, полученный газофазным каталитическим окислением пропилена и/или акролеина с использованием газа, содержащего молекулярный кислород, вводят в колонну А для сбора акриловой кислоты по линии 4 и вводят там в контакт с водой, в результате чего получают водный раствор акриловой кислоты.

Затем полученный водный раствор акриловой кислоты подают в водоотделительную колонну В. В водоотделительную колонну В подают азеотропный агент для отгонки из ее верхней части азеотропной смеси, состоящей из воды и азеотропного агента, и получения из ее нижней части акриловой кислоты, содержащей уксусную кислоту. Азеотропную смесь, состоящую из воды и азеотропного агента, которую отгоняют из верхней части колонны, затем вводят в бак 10А для хранения, где смесь разделяют на органическую фазу, состоящую в основном из азеотропного агента, и водную фазу, состоящую, в основном, из воды. Органическую фазу направляют в водоотделительную колонну В, а водную фазу направляют по линии 7 в колонну А для сбора акриловой кислоты, где водная фаза может быть с пользой использована в качестве воды для сбора, которую вводят в контакт с газом, содержащим акриловую кислоту. Если требуется, в колонну А дополнительно подают воду по линии 8. Кроме того, чтобы извлечь азеотропный агент из технологической жидкости, поступившей по линии 7, технологическую жидкость можно направлять в колонну А через колонну для извлечения азеотропного агента (не показана).

Неочищенную акриловую кислоту, отведенную из нижней части водоотделительной колонны В по линии 11, вводят в колонну С для отделения низкокипящих фракций (колонна для отделения уксусной кислоты), чтобы извлечь из нее остаточную уксусную кислоту. В колонне С уксусную кислоту отделяют и извлекают из неочищенной акриловой кислоты и отводят из верхней части колонны по линиям 12 и 13. Поскольку уксусная кислота, поступившая по линии 13, содержит акриловую кислоту, часть или всю ее можно вернуть в процесс. С другой стороны, по линии 14 из нижней части колонны С для отделения низкокипящих фракций получают акриловую кислоту, по существу, не содержащую уксусной кислоты. Полученная таким образом акриловая кислота имеет достаточно высокую чистоту и, следовательно, может быть непосредственно использована в качестве исходного материала для получения акриловых эфиров. В некоторых случаях акриловая кислота может быть отведена по линии 15 для получения акриловой кислоты в качестве продукта. Чтобы получить акриловую кислоту, имеющую еще более высокую чистоту, акриловую кислоту подают в колонну D для отделения высококипящих фракций (колонна для очистки акриловой кислоты) по линии 16, чтобы отделить и удалить из нее высококипящие фракции. Отделенные при этом высококипящие фракции отводят из нижней части колонны D по линии 17, а высокочистую акриловую кислоту отводят из верхней части колонны D по линиям 18 и 19. Высококипящие фракции, отведенные по линии 17, вводят затем в колонну Е для разложения высококипящих фракций и часть продуктов разложения извлекают в виде акриловой кислоты и направляют в процесс по линии 20. Высококипящие вещества, полученные в колонне Е для разложения высококипящих фракций, отделяют и отводят по линии 21.

В данном процессе по одной, двум или большему числу линий из линий 1-3 может быть подан ингибитор полимеризации.

Далее объясняется процесс, показанный на фиг. 2. Процесс, показанный на фиг. 2, в основном такой же по потоку веществ, как процесс, показанный на фиг. 1, за исключением того, что водоотделительная колонна В и колонна С для отделения низкокипящих фракций (колонна для отделения уксусной кислоты) объединены в одну дистилляционную колонну F.

Далее объясняется процесс, показанный на фиг. 3, буквой G обозначена отпарная колонна, D - колонна для отделения высококипящих фракций (колонна для очистки акриловой кислоты), H - колонна для удаления высококипящих фракций и K - колонна для улавливания растворителя.

Содержащий акриловую кислоту газ, полученный газофазным каталитическим окислением пропилена и/или акролеина с использованием газа, содержащего молекулярный кислород, вводят в колонну А для сбора акриловой кислоты по линии 4 и вводят там в контакт с растворителем, в результате чего получают раствор, содержащий акриловую кислоту.

Затем полученный таким образом раствор, содержащий акриловую кислоту, подают в отпарную колонну G. Отпарную колонну G питают газом (газом, находящимся в линии 6, идущей от верхней части колонны А для сбора акриловой кислоты, или газом, полученным после окисления и затем удаления органических веществ, содержащихся в газе, находящемся в линии 6, и т.д.) по линии 10, чтобы отогнать воду и уксусную кислоту из верхней части данной колонны и получить из нижней ее части акриловую кислоту, содержащую растворитель. Воду и уксусную кислоту, отогнанные из верхней части отпарной колонны G, подают в колонну А для сбора акриловой кислоты и наконец отводят из верхней части колонны А. Акриловую кислоту, отведенную из нижней части отпарной колонны G по линии 11, подают в колонну D отделения высококипящих фракций (колонна очистки акриловой кислоты), чтобы получить высокочистую акриловую кислоту. В колонне D полученные высококипящие вещества отделяют и отводят из нее по линии 14, а высокочистая акриловая кислота может быть получена по линии 13. Конкретные примеры высококипящих веществ, отведенных по линии 14, могут включать малеиновый ангидрид, бензальдегид или тому подобное. Указанные высококипящие вещества вводят в колонну H для удаления высококипящих фракций и выпускают из нее по линии 16. Растворитель, отделенный в колонне H, подают по линии 17 в колонну K для улавливания растворителя и уловленный в ней растворитель направляют из верхней части данной колонны по линии 7 в колонну А для сбора акриловой кислоты. В данном случае часть или почти весь растворитель может быть возвращен непосредственно из линии 17 по линии 7 в колонну А для сбора акриловой кислоты (не показано). Еще более высококипящие вещества отделя-

ют и удаляют из нижней части колонны К для улавливания растворителя по линии 18. По одной, двум или большему числу линий 1-3 может быть подана жидкость, содержащая ингибитор полимеризации.

Далее объясняется процесс, показанный на фиг. 4. На фиг. 4 буквой L обозначен реактор для этерификации, М - колонна для отделения акриловой кислоты, N - реактор для разложения высококипящих фракций, Q - колонна для экстракции спирта, Р - колонна для регенерации спирта, R - колонна для отделения низкокипящих фракций и S - колонна для очистки эфира.

Реактор L питают акриловой кислотой, спиртом, циркулирующей акриловой кислотой и циркулирующим спиртом по линиям 31, 32, 35 и 48 соответственно. Реактор L загружают катализатором, таким как ионообменные смолы сильных кислот. Реакционную смесь для этерификации, состоящую из произведенного сложного эфира, непрореагировавшей акриловой кислоты, непрореагировавшего спирта и произведенной воды, отводят из реактора L по линии 33 и подают в колонну М для отделения акриловой кислоты. Практически весь кубовый остаток из колонны М отводят и подают в качестве циркулирующей жидкости по линии 35 в реактор L для этерификации.

Часть кубового остатка из колонны М подают в реактор N для разложения низкокипящих фракций по линии 36, и полезные продукты разложения направляют в процесс по линии 40. Место, куда направляют полезные продукты разложения, может меняться в зависимости от используемых условий процесса. Высококипящие примеси, такие, как полимеры, отделенные в реакторе N для разложения низкокипящих фракций, удаляют из системы по линии 37. Кроме того, произведенный эфир, непрореагировавший спирт и произведенную воду отгоняют по линии 38 из верхней части колонны М для отделения акриловой кислоты и часть их направляют в качестве флегмы в колонну М, а оставшуюся часть подают в экстракционную колонну Q по линии 39.

Воду для экстракции спирта подают в экстракционную колонну Q по линии 41 и воду, содержащую уловленный спирт, подают в колонну Р для регенерации спирта по линии 42. Регенерированный спирт направляют в реактор этерификации L по линии 48. Воду, отделенную в колонне Р для регенерации спирта, отводят по линии 49 и часть или всю отделенную воду направляют в качестве воды для экстракции спирта по линии 41.

Неочищенный акриловый эфир, полученный в экстракционной колонне Q, подают в колонну R для отделения низкокипящих фракций по линии 43. Низкокипящие вещества, содержащие акриловый эфир, отводят из колонны R для отделения низкокипящих фракций по линии 44 и направляют в процесс. Место, куда возвращают низкокипящие вещества, содержащие акриловый эфир, может меняться в зависимости от используемых условий процесса. Неочищенный акриловый эфир, из которого удаляют низкокипящие вещества, подают по линии 45 в колонну S для очистки эфира, где получают в качестве продукта высокочистый акриловый эфир, который отводят из верхней части колонны по линии 46. Жидкость, содержащую небольшое количество высококипящих веществ, отводят по линии 47 из нижней части колонны S для очистки эфира и направляют в процесс. Место, куда направляют жидкость, содержащую небольшое количество высококипящих веществ, может меняться в зависимости от используемых условий процесса.

В данном процессе по одной, двум или большему числу линий 1-3 может быть подана жидкость, содержащая ингибитор полимеризации.

Далее со ссылками на фиг. 5 даются пояснения к дистилляционной колонне, применяемой для перегонки неочищенного акрилового мономера, и присоединенному к ней оборудованию. На фиг. 5 позицией 51 обозначена дистилляционная колонна, 52 - слой насадочного материала, тарелка дистилляционной колонны или насадочный материал, 53 - линия подачи воздуха как ингибитора, 54 - теплообменник для охлаждения верхнего газа, 55 - теплообменник для охлаждения отходящего газа, 56 - дефлегматор, 57 - распределитель, 58 - кипятильник (теплообменник для нагревания), 59 - бак для жидкости, содержащей ингибитор полимеризации, 60 - линия подачи акрилового мономера (в качестве исходного материала), 61(1)-61(3) - линии подачи ингибитора полимеризации, 62a - линия подачи флегмы, 62b - линия отвода верхней жидкости, 63 - линия отвода кубового остатка, 64 - выпускная линия для вентиляционного газа, 65 - насос, 66 и 67 - линии циркуляции кубового остатка, 68 - линия подачи нагревающей среды, 69 - линия выпуска нагревающей среды, 70 - линия подачи охлаждающей среды, 71 - линия выпуска охлаждающей среды и 72 - линия подачи инертного газа.

По одной, двум или большему числу линий 61(1), 61(2) и 61(3) может быть подведена жидкость, содержащая ингибитор полимеризации. В нескольких местах в различных частях дистилляционной колонны может быть предусмотрена линия 53 подачи воздуха как ингибитора.

Дистилляционная колонна, применяемая в настоящем изобретении, включает все типы дистилляционных аппаратов, способных к приведению акрилового мономера к состоянию равновесия системы газ-жидкость, и является аппаратом для выполнения таких операций, как разделение, концентрирование, извлечение и очистка. Например, такой аппарат охватывает водоотделительную колонну В, колонну С для отделения низкокипящих фракций (колонна для отделения уксусной кислоты) и колонну D для отделения высококипящих фракций (колонна для очистки акриловой кислоты), как показано на фиг. 1; отпарную колонну G, колонну D для отделения высококипящих фракций (колонна для очистки акриловой кислоты), колонну H для удаления высококипящих фракций и колонну К для улавливания растворителя,

как показано на фиг. 3; колонну М для отделения акриловой кислоты, колонну Р для регенерации спирта, колонну R для отделения низкокипящих фракций и колонну S для очистки эфира, как показано на фиг. 4, и дистилляционную колонну S1, как показано на фиг. 5.

Дистилляционная колонна, применяемая в настоящем изобретении, может быть разных типов, таких как колонна с перфорированными листовыми тарелками, колонна с колпачковыми тарелками, насадочная колонна и их комбинации (например, комбинация колонны с перфорированными листовыми тарелками и насадочной колонны, как показано на фиг. 5), независимо от наличия перегородок сливных отверстий или сливных трубок. Конкретные примеры тарелки, устанавливаемой в дистилляционной колонне, могут включать колпачковую тарелку, перфорированную листовую тарелку, барботажную тарелку, тарелку сверхбыстрого разделения (super-flash tray), тарелку максимального потока (maxflux), сдвоенную тарелку или тому подобное.

Примеры насадочного материала, предпочтительно используемого в настоящем изобретении, включают традиционные насадочные материалы, имеющие различные формы, такие как цилиндрическая форма, полая цилиндрическая форма, седлообразная форма, сферическая форма, кубическая форма и призматическая форма, а также недавно ставшие коммерчески доступными регулярные или нерегулярные высокоэффективные насадочные материалы специфических форм.

Примеры указанных коммерчески доступных регулярных насадочных материалов могут включать сетчатого типа регулярные насадочные материалы, такие как "SULZER PACKING" производства Sulzer Brothers Limited, "SUMITOMO SULZER PACKING" производства Sumitomo Jukikai Kogyo Co., Ltd., "TECHNOPACK" производства Mitsui Bussan Co., Ltd. и "M.C. PACK" производства Mitsubishi Kagaku Engineering Co., Ltd.; регулярные насадочные материалы листового типа, такие как "MELAPACK" производства Sumitomo Jukikai Kogyo Co., Ltd., "TECHNOPACK" производства Mitsui Bussan Co., Ltd. и "M.C. PACK" производства Mitsubishi Kagaku Engineering Co., Ltd.; регулярные насадочные материалы решетчатого типа, такие как "FLEXI-GRID" производства Cork Inc.; а также "JEMPACK" производства Grich Inc., "MONTZPACK" производства Montz Inc., "GOODROLL PACK" производства Tokyo Special Wire Netting Co. Ltd., "HONEYCOMB PACK" производства Nihon Gaishi Co., Ltd., "IMPULSE PACKING" производства Nagaoka Co., Ltd. или тому подобное.

Примеры указанных коммерчески доступных нерегулярных насадочных материалов могут включать кольца Рашига, "Po-Ring" производства BASF AG, "Cascade Mini-Ring" производства Mass-Transfer Inc., "IMTP" производства Norton Inc., "INTERLOCKS SADDLE" производства Norton Inc., "TERALET" производства Nittetsu Kakoki Co., Ltd., "FLEXI-RING" производства Nikki Co., Ltd. или тому подобное.

Ингибитор полимеризации, применяемый в настоящем изобретении, обычно включает устойчивые радикальные вещества, или вещества, способные образовывать или легко образующие устойчивые радикалы путем присоединения к радикалам, и может быть иногда назван как подавитель полимеризации, агент, запрещающий полимеризацию, агент, обрывающий цепь при полимеризации, замедлитель и т.д. В настоящем изобретении все указанные агенты в общем названы как «ингибитор полимеризации».

Примеры ингибитора полимеризации могут включать производные фенола, такие, как гидрохинон, метоксигидрохинон (метохинон), пирогаллол, катехин и резорцин; N-окисленные соединения, такие, как трет-бутилнитроксид, 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидил-1-оксил, 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил, 2,2,6,6-тетраметилпиперидинооксил, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинооксил и 4,4',4"-трис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидинооксил)фосфит; производные фенотиазина, такие, как фенотиазин, бис-(α -метилбензил)фенотиазин, 3,7-диоктилфенотиазин и бис-(α,α' -диметилбензил)фенотиазин; соединения на основе меди, такие, как хлорид меди(II), ацетат меди, карбонат меди, акрилат меди, диметилдитиокарбамат меди, диэтилдитиокарбамат меди, дибутилдитиокарбамат меди и салицилат меди; соли марганца, такие, как ацетат марганца; фенилендиамины, такие, как п-фенилендиамин; нитрозосоединения, такие, как N-нитрозодифениламин; мочевины, такие, как мочевины; или тиомочевины, такие, как тиомочевина. Указанные соединения могут быть использованы в отдельности или в сочетании любых двух или более из них. Среди указанных ингибиторов полимеризации производные фенотиозина и/или N-окисленные соединения являются особо предпочтительными с точки зрения хорошего эффекта ингибирования полимеризации, противокоррозионных свойств в отношении дистилляционного аппарата и облегчения обработки сточных вод, выпускаемых из дистилляционного аппарата.

Варианты (IV) и (V) осуществления изобретения

Важная особенность вариантов (IV) и (V) осуществления настоящего изобретения заключается в том, что полимеры, налипшие и осевшие в дистилляционной колонне после работы колонны в течение заданного периода времени, счищают или смывают путем проведения трехстадийного процесса промывки, предпочтительно четырехстадийного процесса промывки.

(1) Промывка водой.

Дистилляционную колонну сначала промывают водой. Стадия промывки водой нужна, чтобы смыть и заставить стекать вниз полезные вещества (например, акриловую кислоту или акриловый эфир), оставшиеся в колонне, в нижнюю часть колонны для улавливания полезных веществ. Промывочную жидкость, отведенную из нижней части дистилляционной колонны, транспортируют в резервуар и хранят в нем. После возобновления операции перегонки отведенную описанным образом промывочную

жидкость рециркулируют и вводят в процесс в подходящем месте (например, в водоотделительную колонну (В), показанную на фиг. 1), имея в виду состав промывочной жидкости. При проведении сначала стадии промывки водным раствором щелочи с исключением стадии промывки водой (мет)акриловые кислоты подвержены полимеризации под действием теплоты реакции нейтрализации между кислотой и щелочью. Поэтому, возможно, требуется удалить (мет)акриловые кислоты из системы. Операцию промывки водой можно проводить только один раз или можно повторять несколько раз. Например, стадию промывки водой предпочтительно можно проводить за три отдельных операции промывки, причем с экономической точки зрения промывочные жидкости, полученные от первой и второй промывных операций улавливают как полезные вещества, тогда как промывочную жидкость, полученную от третьей операции промывки, подают на стадию обработки сточных вод, исходя из экономических соображений.

(2) Промывка водной щелочью.

В качестве водного раствора щелочи можно использовать водные растворы гидроксида калия, гидроксида натрия, карбоната натрия или тому подобного. Концентрация водного раствора щелочи обычно находится в интервале 1-25% по массе. Кроме того, в качестве водного раствора щелочи можно использовать водный аммиак при концентрации обычно 1-25% по массе, предпочтительно 1-10% по массе.

Водный раствор щелочи может быть сначала подан в дефлегматор дистилляционной колонны, а затем в верхнюю часть дистилляционной колонны по линии подачи флегмы, или может быть подан непосредственно в дистилляционную колонну по линии подачи флегмы. Водный раствор щелочи, поданный в дистилляционную колонну, стекает в ее нижнюю часть, вызывая набухание или растворение полимеров, находящихся в колонне. Для обеспечения достаточного контактирования водного щелочного раствора с полимерами, внутренней поверхностью стенки и насадочными материалами в дистилляционной колонне, водный раствор щелочи, введенный сверху колонны и стекший в ее нижнюю часть, может быть снова направлен вверх колонны. В случае, когда водный раствор щелочи повторно используют для промывки, указанный раствор, стекший в нижнюю часть дистилляционной колонны, предпочтительно пропускают через фильтр насоса и т.д., чтобы отделить и удалить находящиеся в нем твердые частицы, прежде чем направить его вверх колонны. Водный раствор щелочи может быть подан не только сверху дистилляционной колонны, но и в месте подвода исходного материала для подачи дополнительного количества водного раствора щелочи.

В случае, когда насадочная колонна снабжена в верхней ее части распределителем (устройство для распыления жидкости или распылительное сопло для жидкости), водный раствор щелочи предпочтительно подают через распределитель.

Промывка водным раствором щелочи может быть осуществлена при температуре обычно 10-100°C в течение обычно 30-360 мин. Количество подаваемого водного раствора щелочи может сильно зависеть от степени засорения и загрязнения дистилляционной колонны и обычно составляет примерно 0,5-5 м³/ч на 1 м² поперечного сечения колонны (или общее его количество при повторном использовании водного раствора щелочи).

(3) Промывка органическим растворителем:

В настоящем изобретении после промывки водной щелочью дистилляционную колонну промывают органическим растворителем. Стадию промывки органическим растворителем выполняют в основном с целью удаления щелочных компонентов, полимеров и продуктов их разложения и примесей и сушки внутренних частей колонны. Примеры органического растворителя могут включать спирты, такие как метанол, этанол и бутиловый спирт; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон и метилизобутилкетон; карбоновые кислоты, такие, как уксусная кислота, пропионовая кислота, акриловая кислота и метакриловая кислота; ароматические углеводороды, такие, как бензол, толуол и ксилол; насыщенные углеводороды, такие, как гексан, гептан, октан, нонан и декан; циклические углеводороды, такие, как циклогексан и циклопентан; сложные эфиры, такие, как метилацетат, бутилацетат, метилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат и этилметакрилат; альдегиды, такие, как пропиональдегид и бензальдегид; или их смеси.

Поскольку промывочная жидкость, полученная со стадии промывки органическим растворителем, содержит различные компоненты, ее обычно можно хранить в резервуаре для хранения не соответствующих техническим условиям продуктов и затем можно отводить органический растворитель из дистилляционной колонны, участвующей в процессе, во время нормальной ее работы. Кроме того, в соответствии с видом использованного органического растворителя, дистилляционная колонна, промываемая органическим растворителем, может быть использована непосредственно для перегонки с целью извлечения полезных веществ и в некоторых случаях органический растворитель может сжигаться в ней.

В настоящем изобретении в качестве органического растворителя можно эффективно использовать не только высокочистые органические растворители, описанные выше, но и различные вещества на основе органических растворителей, получаемые из процессов, проводимых до или после дистилляционной колонны. Примеры веществ на основе органических растворителей, применимых в настоящем изобретении, могут включать азеотропный агент, используемый для концентрирования водного раствора, содержащего (мет)акриловые кислоты, неочищенные (мет)акриловые кислоты, полученные со стадии концентрирования, очищенные (мет)акриловые кислоты (продукты), полученные перед прекращением работы дистилляционной колонны, кубовую жидкость из дистилляционной колонны, полученную перед

остановкой работы колонны, не соответствующие техническим условиям продукты, извлеченные при прекращении работы установки, аналогичные им жидкости-продукты до контроля качества продуктов, не соответствующие техническим условиям продукты после контроля качества продуктов или тому подобное.

Учитывая высокую обезвоживающую эффективность, количество воды в органическом растворителе регулируют на уровне предпочтительно не более чем 2% по массе, более предпочтительно не более чем 1% по массе. Температура промывки предпочтительно составляет 0-95°C. Способ подачи органического растворителя такой же, как применяемый для промывки водным раствором щелочи.

(2a) Промывка водой.

В настоящем изобретении можно использовать четырехстадийный процесс промывки, в котором дополнительную стадию (2a) промывки водой располагают между промывкой (2) водной щелочью и промывкой (3) органическим растворителем. Способ подачи воды и условия промывки, используемые на стадии (2a) промывки водой, по существу такие же, как применяемые на стадии (1) промывки водой. Хотя воду можно подавать вместе с небольшими количествами неорганических кислот, поверхностно-активных веществ или тому подобного, предпочтительным является использование чистой воды на конечной стадии промывки (2a) водой, потому что указанные вещества, оставшиеся в дистилляционной колонне, могут оказывать вредное влияние. Добавление стадии (2a) промывки водой имеет тот смысл, что предотвращается попадание щелочных компонентов в промывочную жидкость, получаемую на стадии промывки органическим растворителем, что облегчает обработку промывочной жидкости. В частности, промывочная жидкость, получаемая при проведении стадии промывки органическим растворителем сразу же после промывки водной щелочью, содержит остаточную щелочь, что может вызвать нежелательную полимеризацию. Но введение стадии (2a) промывки водой между указанными стадиями может предотвратить полимеризацию под действием остаточной щелочи.

При выполнении трехстадийного или четырехстадийного процесса промывки может быть подано небольшое количество ингибитора полимеризации, в частности, на стадии промывки органическим растворителем. Например, добавление ингибитора полимеризации эффективно, когда органический растворитель содержит (мет)акриловые кислоты. Виды ингибиторов полимеризации, применимых на стадии промывки, такие же, как описанные выше.

По окончании процедуры промывки возобновляют перегонку. Процесс перегонки может быть либо непрерывным, либо периодическим. Условия процесса перегонки специально не ограничены и могут быть соответствующим образом определены с учетом вида и содержания примесей, находящихся в неочищенных (мет)акриловых кислотах. Перегонку можно проводить при температуре в верхней части колонны обычно 20-80°C и в нижней части колонны обычно 60-120°C и при давлении в верхней части колонны обычно приблизительно 0,7-106 кПа.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения

Настоящее изобретение описано далее более подробно со ссылками на следующие примеры, но указанные примеры являются лишь иллюстративными и не должны рассматриваться как ограничивающие объем настоящего изобретения.

К вариантам (IV) и (V) осуществления изобретения

Пример 5.

Дистилляционную колонну из нержавеющей стали (SUS316), такую, как показано на фиг. 5, имеющую внутренний диаметр 1100 мм и длину 20000 мм, которая была снабжена 21 перфорированной тарелкой (сдвоенные тарелки), использовали для перегонки акриловой кислоты.

Смесь, содержащую 98,5% по массе акриловой кислоты, 0,3% по массе малеиновой кислоты и 0,3% по массе димера акриловой кислоты в качестве неочищенных (мет)акриловых кислот, подавали в дистилляционную колонну по линии 60 при 90°C со скоростью подачи 1300 кг/ч. Кроме того, из резервуара 59 для жидкости, содержащей ингибитор полимеризации, в дистилляционную колонну подавали раствор, приготовленный растворением 8% по массе метохинона в акриловой кислоте, и раствор, приготовленный растворением 1% по массе фенотиазина в акриловой кислоте со скоростями подачи 34 кг/ч и 31 кг/ч соответственно. Дистилляционная колонна работала при давлении 2,8 кПа в верхней части колонны и 7,9 кПа в нижней ее части при температуре 53°C в верхней части колонны и 75°C в нижней ее части, в результате чего из верхней части колонны отводили высокочистую акриловую кислоту, имеющую чистоту не ниже 99,8% по массе.

Спустя 8 месяцев, поскольку разница между давлениями в верхней и нижней частях дистилляционной колонны увеличилась, работу колонны останавливали, чтобы осмотреть колонну внутри с помощью эндоскопа. В результате обнаружили присутствие полимеров на тарелках и поэтому промывали внутренность колонны. В колонну подавали сверху чистую воду через дефлегматор 56 со скоростью подачи 3 м³/ч в течение 1 ч. Воду, стекшую в нижнюю часть дистилляционной колонны, выпускали из системы по линии 63 для удаления кубовой жидкости. Затем в колонну подавали сверху 8% (по массе) водный раствор аммиака через дефлегматор 56 со скоростью подачи 3 м³/ч в течение 40 мин.

Затем водный аммиак, стекший в нижнюю часть дистилляционной колонны, возвращали вверх и подавали в верхнюю часть колонны по линии подачи флегмы, пользуясь насосом, снабженным фильтром

на его всасывающей стороне. Через 3 ч циркуляцию прекращали и жидкость, находящуюся в нижней части колонны, выпускали по линии 63 для удаления кубовой жидкости из системы. В результате осмотра внутренности дистилляционной колонны с помощью эндоскопа обнаружили, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Далее в дистилляционную колонну подавали сверху толуол при 40°C через дефлегматор 56 со скоростью подачи 3 м³/ч в течение 40 мин, а затем в течение 3 ч выполняли процедуру, аналогичную описанной выше циркуляции водного аммиака. В результате осмотра внутренности дистилляционной колонны с помощью эндоскопа обнаружили, что полимеров на тарелках нет. Затем возобновляли намеченную первоначально работу дистилляционной колонны по очистке неочищенных (мет)акриловых кислот.

Пример 6.

Проводили такую же процедуру, как в примере 1, за исключением того, что 8%-ный (по массе) водный аммиак и толуол заменяли 25%-ым (по массе) водным раствором гидроксида натрия и метилизобутилкетонотом соответственно. Пользуясь эндоскопом, обследовали состояние внутренности дистилляционной колонны на соответственных стадиях таким же способом, как описанный в примере 1. В результате была подтверждена эффективность настоящего изобретения.

Пример 7.

Дистилляционную колонну из нержавеющей стали (SUS304), такую, как показано на фиг. 5, имеющую внутренний диаметр 1100 мм и длину 26000 мм, которая была снабжена 36 перфорированными тарелками (сдвоенные тарелки), использовали для перегонки этилакрилата.

Смесь, содержащую 97,4% по массе этилакрилата, 1,8% по массе воды, 0,4% по массе акриловой кислоты, 0,4% по массе этанола и 0,1% по массе этилацетата, в качестве неочищенных (мет)акриловых кислот подавали в дистилляционную колонну по линии 60 со скоростью 6000 кг/ч. Кроме того, раствор, приготовленный растворением 5% по массе гидрохинона в этаноле, подавали из резервуара 59 для жидкости, содержащей ингибитор полимеризации, в дистилляционную колонну со скоростями подачи 60 кг/ч. Дистилляционная колонна работала при давлении 62,7 кПа в верхней части колонны и 72,7 кПа в нижней ее части при температуре 76°C в верхней части колонны и 89°C в нижней ее части, в результате чего из нижней части колонны отводили неочищенный этилакрилат, имеющий чистоту не ниже 99,1% по массе.

Спустя 10 месяцев, поскольку разница между давлениями в верхней и нижней частях дистилляционной колонны увеличилась, работу колонны останавливали, чтобы осмотреть колонну внутри с помощью эндоскопа. В результате обнаружили присутствие полимеров на тарелках и поэтому промывали внутренность колонны. В колонну подавали сверху чистую воду через дефлегматор 56 со скоростью подачи 4 м³/ч в течение 1 ч. Воду, стекшую в нижнюю часть дистилляционной колонны, выпускали из системы по линии 63 для удаления кубовой жидкости. Затем в колонну подавали сверху 7% (по массе) водный раствор аммиака через дефлегматор 56 со скоростью подачи 4 м³/ч в течение 30 мин.

Затем водный аммиак, стекший в нижнюю часть дистилляционной колонны, возвращали вверх и подавали в верхнюю часть колонны по линии подачи флегмы, пользуясь насосом, снабженным фильтром на его всасывающей стороне. Через 3 ч циркуляцию прекращали и жидкость, находящуюся в нижней части колонны, выпускали по линии 63 для удаления кубовой жидкости из системы. В результате осмотра внутренности дистилляционной колонны с помощью эндоскопа обнаружили, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Далее в дистилляционную колонну подавали сверху этанол при 40°C через дефлегматор 56 со скоростью подачи 4 м³/ч в течение 40 мин и затем в течение 3 ч выполняли процедуру, аналогичную описанной выше циркуляции водного аммиака. В результате осмотра внутренности дистилляционной колонны с помощью эндоскопа обнаружили, что полимеров на тарелках нет. Затем возобновляли намеченную первоначально работу дистилляционной колонны по очистке неочищенных (мет)акриловых кислот.

Пример 8.

Проводили такую же процедуру, как в примере 7, за исключением того, что 7%-ный (по массе) водный аммиак заменяли 25%-ным (по массе) водным раствором гидроксида натрия. В результате обследования состояния внутренности дистилляционной колонны на соответственных стадиях с использованием эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 7, была подтверждена эффективность настоящего изобретения.

Сравнительный пример 5.

Проводили такую же процедуру, как в примере 5, за исключением того, что толуол заменяли водой. В результате обследования состояния внутренности дистилляционной колонны на соответственных стадиях с использованием эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 5, было обнаружено, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Сравнительный пример 6.

Проводили такую же процедуру, как в примере 6, за исключением того, что метилизобутилкетон заменяли водой. В результате обследования состояния внутренности дистилляционной колонны на соответственных стадиях с использованием эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 6, было обнаружено, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Сравнительный пример 7.

Проводили такую же процедуру, как в примере 7, за исключением того, что этанол заменяли водой. В результате обследования состояния внутренней дистилляционной колонны на соответственных стадиях с использованием эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 7, было обнаружено, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Сравнительный пример 8.

Проводили такую же процедуру, как в примере 8, за исключением того, что этанол заменяли водой. В результате обследования состояния внутренней дистилляционной колонны на соответственных стадиях с использованием эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 8, было обнаружено, что небольшое количество полимеров все еще присутствовало на тарелках.

Пример 9.

После второй стадии промывки водой, проведенной за 3 ч и 40 мин в сравнительном примере 5, в дистилляционную колонну дополнительно подавали сверху толуол при 40°C через дефлегматор 56 со скоростью подачи 3 м³/ч в течение 40 мин и затем в течение 3 ч выполняли процедуру, аналогичную циркуляции водного аммиака. В результате осмотра внутренней дистилляционной колонны с помощью эндоскопа убеждались, что полимеров на тарелках нет. Затем возобновляли намеченную первоначально работу дистилляционной колонны по очистке неочищенных (мет)акриловых кислот.

Пример 10.

После второй стадии промывки водой, проведенной за 3 ч и 40 мин в сравнительном примере 6, в дистилляционную колонну подавали сверху метилизобутилкетон при 40°C через дефлегматор 56 со скоростью подачи 3 м³/ч в течение 40 мин и затем в течение 3 ч выполняли процедуру, аналогичную циркуляции водного аммиака. В результате осмотра внутренней дистилляционной колонны с помощью эндоскопа убеждались, что полимеров на тарелках нет. Затем возобновляли намеченную первоначально работу дистилляционной колонны по очистке неочищенных (мет)акриловых кислот.

Пример 11.

Проводили такую же процедуру, как в примере 9, за исключением того, что толуол, использованный на стадии промывки органическим растворителем, заменяли неочищенными (мет)акриловыми кислотами в виде перегоняемой исходной жидкости. В результате обследования состояния внутренней дистилляционной колонны на соответственных стадиях с помощью эндоскопа таким же способом, как описанный в примере 9, была подтверждена эффективность настоящего изобретения.

Промышленное применение

Как описано выше, во время выполнения операций остановки и запуска в работу дистилляционной колонны для получения (мет)акриловых кислот можно легко и безопасно остановить работу дистилляционной колонны, предотвратив при этом полимеризацию в колонне, что обеспечит стабильное выполнение операций перегонки акриловых мономеров в течение длительного периода времени. В соответствии с настоящим изобретением возможно также эффективно смывать и удалять твердые вещества, налипшие на тыльную сторону соответственных тарелок, установленных в дистилляционной колонне. Таким образом, настоящее изобретение может дать большую промышленную выгоду.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения очищенных (мет)акриловых кислот путем перегонки неочищенных акриловой кислоты либо метакриловой кислоты или сложных эфиров указанных кислот, содержащих органические примеси, с использованием дистилляционной колонны, причем в данном способе имеются операции остановки и запуска в работу указанной колонны, включающий в период времени между операцией остановки и операцией запуска в работу указанной колонны последовательную промывку дистилляционной колонны следующими промывочными средствами:

- (1) вода;
- (2) водный раствор щелочи и
- (3) органический растворитель.

2. Способ получения очищенных (мет)акриловых кислот путем перегонки неочищенных (мет)акриловых кислот с использованием дистилляционной колонны, причем в данном способе имеются операции остановки и запуска в работу указанной колонны, включающий в период времени между операцией остановки и операцией запуска в работу указанной колонны последовательную промывку дистилляционной колонны следующими промывочными средствами:

- (1) вода;
- (2) водный раствор щелочи;
- (3) вода и
- (4) органический растворитель.

3. Способ по п.1 или 2, в котором в качестве органического растворителя применяют азеотропный агент, используемый при конденсации водного раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту.

4. Способ по п.1 или 2, в котором в качестве органического растворителя применяют неочищенные (мет)акриловые кислоты, полученные перед остановкой работы дистилляционной колонны.

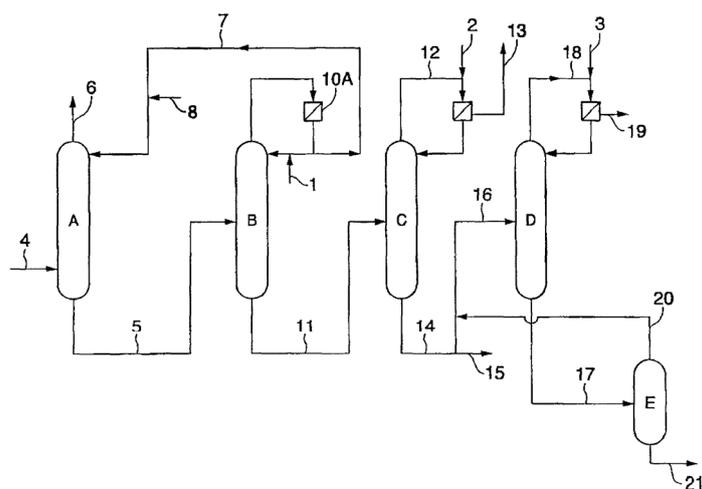
5. Способ по п.1 или 2, в котором в качестве органического растворителя применяют очищенные (мет)акриловые кислоты, полученные перед остановкой работы дистилляционной колонны.

6. Способ по п.1 или 2, в котором в качестве органического растворителя применяют кубовую жидкость из дистилляционной колонны, полученную перед остановкой работы дистилляционной колонны.

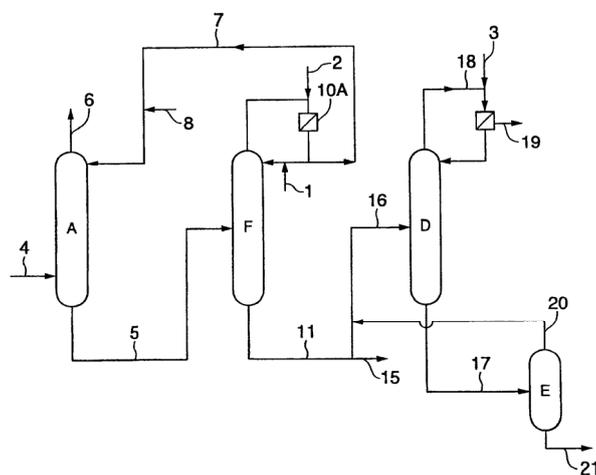
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором указанный органический растворитель содержит воду в количестве не более 2% по массе.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором указанный водный раствор щелочи представляет собой водный раствор гидроксида щелочного металла, имеющий концентрацию 1-25% по массе.

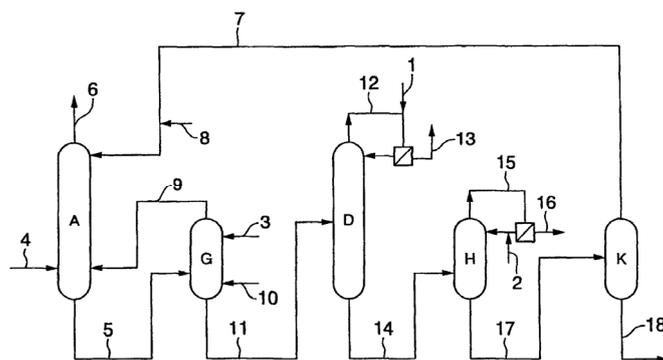
9. Способ по любому из пп.1-7, в котором указанный водный раствор щелочи представляет собой водный аммиак, имеющий концентрацию 1-25% по массе.



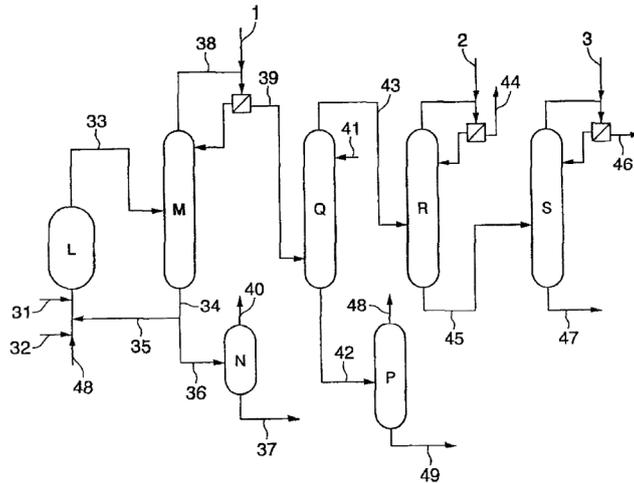
Фиг. 1



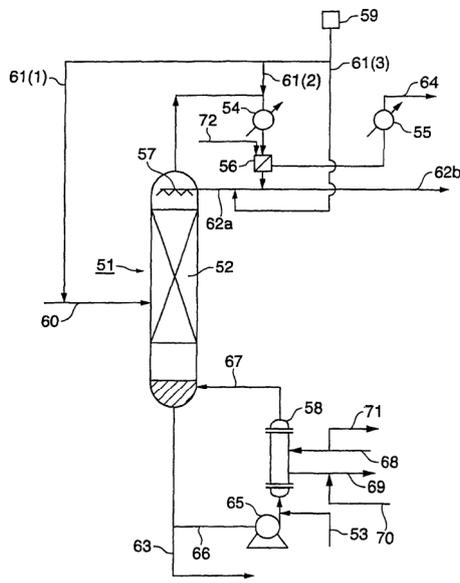
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

