



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107382705 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201710587973.3

(22) 申请日 2011.09.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107382705 A

(43) 申请公布日 2017.11.24

(62) 分案原申请数据  
201180073469.2 2011.09.16

(73) 专利权人 罗姆化学有限责任公司  
地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 T·巴尔多夫 M·克斯特纳  
张文星 H·格罗恩 A·亨斯特曼  
M·克拉普弗尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

代理人 宓霞

(51) Int.Cl.

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5872288 A, 1999.02.16

审查员 高韩伶

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

甲基丙烯酸制备

(57) 摘要

本发明涉及甲基丙烯酸的制备方法,包括以下方法步骤:a) 提供包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质;b) 从所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中沉淀所述至少一种杂质的至少一部分以形成至少一种固体杂质,和母液;c) 从所述母液中分离所述至少一种固体杂质的至少一部分而获得经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液,和固体杂质;d) 从所述经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液中分离甲基丙烯酸。

1. 制备甲基丙烯酸的方法,包括以下方法步骤:

a) 提供包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质;

b) 从所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中沉淀所述至少一种杂质的至少一部分,以形成至少一种固体杂质,和母液;其中所述至少一种固体杂质包含TPA;

c) 从所述母液中分离所述至少一种固体杂质的至少一部分,而获得经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液,和固体杂质;

d) 从所述经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液中分离甲基丙烯酸;

其中在步骤b)中,将所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的至少一部分引入第一沉淀区,将第一沉淀区获得的沉淀混合物的至少一部分导引进入第二沉淀区,

沉淀种子至少部分地在第二沉淀区中预先形成,然后经由第二沉淀区上部位置的侧出口向所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中提供,其中所述沉淀种子的粒子尺寸为1至小于25 $\mu$ m,通过ISO 13320-1:1999 (E) 描述的方法测量;并且

在步骤c)中,搅拌第二沉淀区的内容物,使得较大沉淀物颗粒送到第二沉淀区的底部,并且包含作为较大沉淀物颗粒的固体杂质的至少一部分的料流经由布置在第二沉淀区下部区域中的出口离开第二沉淀区并导引进入分离区,在这里进行步骤d)。

2. 根据权利要求1的方法,其中方法步骤a)包括以下方法步骤:

a1) C<sub>4</sub>化合物的气相氧化以获得包含甲基丙烯酸的产物气体;

a2) 使所述包含甲基丙烯酸的产物气体与骤冷剂接触而获得包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中在10℃至小于55℃的温度下将包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供给步骤b)。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中在步骤b)中,所述沉淀至少部分地在所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的搅拌下进行。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中在步骤b)中,将所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的超过30重量%引入第一沉淀区,基于所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的总重量。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中向所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供沉淀种子的过程在搅拌下进行以形成沉淀混合物。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中将所述沉淀种子提供给在第一沉淀区中的包含甲基丙烯酸的粗水溶液。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中将沉淀混合物的至少一部分经由第一沉淀区的侧出口导引进入第二沉淀区。

9. 根据权利要求1或2的方法,其中在步骤b)中进行沉淀混合物在第二沉淀区中的冷却。

## 甲基丙烯酸制备

[0001] 本分案申请是基于申请号为201180073469.2、申请日为2011年9月16日、发明名称为“甲基丙烯酸的制备”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及甲基丙烯酸的制备方法。

### 背景技术

[0003] 甲基丙烯酸(MAA)用于各种各样的应用中。甲基丙烯酸可以容易地聚合,其在共聚物中的存在降低了软化温度和硬度并改进表面涂料和粘合剂的粘附作用。作为羧酸,它可以通过常规方法转化成甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、N-取代的甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酰氯。含甲基丙烯酸的聚合物用于表面涂料,皮革和纺织工业的助剂,絮凝剂,离子交换剂和土壤改良剂。

[0004] 甲基丙烯酸的工业生产尤其通过异丁烯、叔丁醇、甲基丙烯醛或异丁醛的多相催化的气相氧化进行。通过冷却和冷凝将这样所获得的气态反应相转变成甲基丙烯酸水溶液,任选地与低沸点的物质例如乙醛、丙酮、乙酸、丙烯醛和甲基丙烯醛分离,然后引入溶剂萃取塔,以利用适合的萃取剂,例如短链烃,萃取和分离甲基丙烯酸。然后通常进一步纯化经分离的甲基丙烯酸,例如通过蒸馏,以获得纯甲基丙烯酸。此种已知的方法例如描述在EP 0 710 643、US 4,618,709、US 4,956,493、EP 386 117和US 5,248,819中。

[0005] 气态反应相通常还包含各种副产物,例如芳族羧酸,例如对苯二甲酸、苯甲酸、甲苯甲酸和类似物,马来酸,柠康酸,醛和聚合物等。此种高沸点产物倾向于在冷却时凝固,这可能导致管道和设备的阻塞,以及增加甲基丙烯酸及在反应混合物中的其它产物的聚合,这又引起阻塞,从而导致增加的停机时间和降低的效率。这些问题没有在上述文献中解决。另外,这些副产物中的一些本身具有商业重要性,例如对苯二甲酸(TPA)是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中的共聚单体,并且也是杂化框架材料中的重要组分,所述材料用于气体的储存、分离和提纯和用于催化中。对苯二甲酸的回收因此是有意义的。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的的一般地是尽可能克服现有技术方法的缺点。

[0007] 另一个目的是通过最大限度地减小或消除管道和设备由于沉淀引起的阻塞而提高甲基丙烯酸制备方法的总体效率和/或产率。

[0008] 对于解决上述目的的贡献由制备甲基丙烯酸的方法作出,该方法包括以下方法步骤:

[0009] a) 提供包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质;

[0010] b) 从所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中沉淀所述至少一种杂质的至少一部分,以形成至少一种固体杂质,和母液;

- [0011] c) 从所述母液中分离所述至少一种固体杂质的至少一部分,而获得经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液,和固体杂质;
- [0012] d) 从所述经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液中分离甲基丙烯酸。
- [0013] 具体地,本发明提供以下技术方案:
- [0014] 1. 制备甲基丙烯酸的方法,包括以下方法步骤:
- [0015] a) 提供包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质;
- [0016] b) 从所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中沉淀所述至少一种杂质的至少一部分,以形成至少一种固体杂质,和母液;
- [0017] c) 从所述母液中分离所述至少一种固体杂质的至少一部分,而获得经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液,和固体杂质;
- [0018] d) 从所述经纯化的包含甲基丙烯酸的水溶液中分离甲基丙烯酸。
- [0019] 2. 根据第1项的方法,其中方法步骤a) 包括以下方法步骤:
- [0020] a1)  $C_4$ 化合物的气相氧化以获得含甲基丙烯酸的产物气体;
- [0021] a2) 使所述包含甲基丙烯酸的产物气体与骤冷剂接触而获得包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质。
- [0022] 3. 根据第1或2项的方法,其中在 $10^{\circ}\text{C}$ 至小于 $55^{\circ}\text{C}$ 的温度下将包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供给步骤b)。
- [0023] 4. 根据上述项中任一项的方法,其中在步骤b) 中,所述沉淀至少部分地在所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的搅拌下进行。
- [0024] 5. 根据上述项中任一项的方法,其中在步骤b) 中,将所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的至少一部分,优选超过30重量%,引入第一沉淀区,基于所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液的总重量。
- [0025] 6. 根据上述项中任一项的方法,其中在步骤b) 中,向所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供沉淀种子。
- [0026] 7. 根据第6项的方法,其中所述沉淀种子的至少50重量%具有 $1-200\mu\text{m}$ 的粒子尺寸,通过ISO 13320-1:1999 (E) 描述的方法测量。
- [0027] 8. 根据第6或7项中任一项的方法,其中向所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供沉淀种子的过程在搅拌下进行以形成沉淀混合物。
- [0028] 9. 根据第6-8项中任一项的方法,其中所述沉淀种子在向所述包含甲基丙烯酸的粗水溶液中提供之前,至少部分地在第二沉淀区中预先形成。
- [0029] 10. 根据第9项的方法,其中经由在第二沉淀区的侧出口将沉淀种子提供给包含甲基丙烯酸的粗水溶液。
- [0030] 11. 根据第6-10项中任一项的方法,其中将所述沉淀种子提供给在第一沉淀区中的包含甲基丙烯酸的粗水溶液。
- [0031] 12. 根据第8-11项中任一项的方法,其中将沉淀混合物的至少一部分导引进入第二沉淀区。
- [0032] 13. 根据第12项的方法,其中经由在所述第一沉淀区的侧出口将所述沉淀混合物的至少一部分导引进入第二沉淀区。

[0033] 14. 根据上述项中任一项的方法,其中在步骤b)中,进行进一步冷却,优选沉淀混合物在第二沉淀区中的冷却。

[0034] 15. 根据上述项中任一项的方法,其中在步骤c)中,包含固体杂质的至少一部分的料流经由布置在第二沉淀区下部区域中的出口离开第二沉淀区并导引进入分离区。

[0035] 在根据本发明方法的一个优选的方面中,方法步骤a)包括以下方法步骤:

[0036] a1)  $C_4$ 化合物的气相氧化以获得包含甲基丙烯酸的产物气体;

[0037] a2) 使所述包含甲基丙烯酸的产物气体与骤冷剂接触而获得包含甲基丙烯酸的粗水溶液,该水溶液包含至少部分溶解在其中的至少一种杂质。

[0038] 在根据本发明的方法的步骤a1)中经历气相氧化的 $C_4$ 化合物优选是选自异丁烯、叔丁醇、异丁醛和甲基丙烯醛的 $C_4$ 化合物,或它们中两种或更多种的混合物。在本发明的一个优选的方面中, $C_4$ 化合物源自于甲基叔丁基醚(MTBE)或乙基叔丁基醚(ETBE)的分裂,且方法步骤a)包括另一个方法步骤:

[0039] aa1) 将MTBE分裂以获得至少一种 $C_4$ 化合物,优选异丁烯和叔丁醇中的至少一种,和甲醇。

[0040] MTBE广泛地用作异丁烯的原料且MTBE的分裂是本领域中众所周知的。MTBE的分裂可以通过本领域技术人员已知的任何合适的手段进行。适合的催化剂和反应条件描述在例如以下文献中:EP 1 149 814、WO 04/018393、WO 04/052809;Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A4卷,第488页;V.Fattore、M.Massi Mauri、G.Oriani、G.Paret,Hydrocarbon Processing,1981年8月,第101-106页;Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A16卷,第543-550页;A.Chauvel、G.Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics",第1卷, **Éditions** Technip, Paris, 1989, 第213页以及后续页;US 5,336,841、US 4,570,026和其中引用的参考文献。这些参考文献的公开内容在此引入供参考并形成为本发明公开内容的一部分。

[0041] MTBE分裂的两种主要产物是 $C_4$ 化合物异丁烯和甲醇。另一种 $C_4$ 化合物叔丁醇也可能包含在分裂反应产物相中。异丁烯和叔丁醇中任一种或两者可以作为原料供给方法步骤a1),以构成用于这一方法步骤的原料的总 $C_4$ 化合物含量或补充得自另一来源的另外的 $C_4$ 含量。一个或多个中间分离和/或提纯步骤在MTBE的分裂和这样所获得的至少一种 $C_4$ 化合物向方法步骤a1)中的气相氧化供应之间也是可能的,例如,以尽可能将所述至少一种 $C_4$ 化合物和甲醇彼此分离和从所述分裂除去可能不利地影响气相氧化的任何副产物。分离和/或提纯可以通过本领域技术人员已知的并发现是适合的任何手段进行。适合的提纯和分离方法例如描述在EP 1 149 814、WO 04/018393和WO 04/052809中。在甲醇分离之后,然后可以任选地将包含所述 $C_4$ 化合物异丁烯作为主组分的分裂相纯化,并作为原料提供给方法步骤a1)。适合的提纯方法是本领域技术人员已知的并优选包括蒸馏、萃取、吸附、吸收、层析或洗涤中的至少一种,优选蒸馏和萃取中的至少一种,优选至少一次蒸馏和至少一次萃取。可以至少部分地将未反应的MTBE与这一步骤中的 $C_4$ 化合物相进行分离。可以任选地将分离的MTBE纯化并至少部分地再循环到分裂反应。

[0042] 根据本发明的方法的步骤a1)中的气相氧化优选在至少一种氧化催化剂存在下进行。如果 $C_4$ 化合物是异丁烯或叔丁醇,获得含甲基丙烯酸的气相的气相氧化可以在一个步

骤中进行,其中“一个步骤”在本文中认为是指初始氧化成甲基丙烯醛并进一步氧化成甲基丙烯酸的过程基本上在同一个反应区中在至少一种催化剂存在下进行。或者,步骤a1)中的气相氧化可以在多于一个步骤,优选两个步骤中,优选在彼此分离的两个或更多个反应区中进行,其中优选存在两种或更多种催化剂,每种催化剂优选存在于与另一催化剂彼此分离的反应区中。在两步气相氧化中,第一步骤优选是C<sub>4</sub>化合物至少部分氧化成甲基丙烯醛,接着进行甲基丙烯醛至少部分氧化成甲基丙烯酸。因此,例如,在第一反应步骤中,优选存在适合于将至少一种C<sub>4</sub>化合物氧化成甲基丙烯醛的至少一种催化剂,并在第二反应步骤中,存在适合于将甲基丙烯醛氧化成甲基丙烯酸的至少一种催化剂。

[0043] 气相催化氧化的适合的反应条件是,例如,大约250°C-大约450°C,优选大约250°C-大约390°C的温度,和大约1个大气压-大约5个大气压的压力。空间速度可以为大约100-大约6000/hr (NTP),优选大约500-大约3000/hr。C<sub>4</sub>原料例如异丁烯向甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的氧化,例如气相催化氧化,以及所用的催化剂是在文献中熟知的,例如从US 5,248,819、US 5,231,226、US 5,276,178、US 6,596,901、US 4,652,673、US 6,498,270、US 5,198,579、US 5,583,084熟知的。

[0044] 适合于将异丁烯或叔丁醇氧化成甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的尤其优选的催化剂和方法描述在EP 0 267 556中,适合于将甲基丙烯醛氧化成甲基丙烯酸的尤其优选的催化剂和方法描述在EP 0 376 117中。这些文献据此作为参考引入并形成为本发明公开内容的一部分。

[0045] 根据本发明的方法中甲基丙烯醛向甲基丙烯酸的气相氧化优选在大约250-大约350°C和以下的温度,在大约1-大约3个大气压的压力下,和在大约800-大约1800Nl/1/h的体积负荷下进行。

[0046] 作为氧化剂,通常使用氧气,例如,呈空气形式,或呈纯氧或用至少一种在反应条件下惰性的气体(例如氮气或二氧化碳中至少一种)稀释的氧气形式,其中空气优选作为氧化剂且氮气和/或二氧化碳优选作为稀释气体。如果二氧化碳用作稀释气体,则它优选是从反应气体和/或副产物的燃烧,优选催化或热燃烧再循环的二氧化碳。经历根据本发明方法的步骤a1)中的气相氧化的气体优选还包含水,其通常呈水蒸气形式存在。可以在气相反应之前或期间,或在气相反应之前和期间,将氧气、一种或多种惰性气体和水引入反应相或与C<sub>4</sub>化合物结合。

[0047] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中,将包含以下物质的混合物供给步骤a1):至少一种C<sub>4</sub>化合物、空气或氧气和再循环的氧化反应器排出气体,优选在再循环之前已经燃烧的氧化反应器排出气体。所述反应器排出气体优选包含至少一种未反应的C<sub>4</sub>化合物,至少一种碳氧化物,氮气和氧气,以及水,这取决于分离条件和燃烧步骤的存在和作用。

[0048] 在根据本发明的两步气相氧化中,在第一步骤中的C<sub>4</sub>化合物:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:惰性气体的优选的体积比通常是1:0.5-5:1-20:3-30,优选1:1-3:2-10:7-20。第二步骤中的甲基丙烯醛:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:惰性气体的体积比优选是1:1-5:2-20:3-30,优选1:1-4:3-10:7-18。

[0049] 在根据本发明的方法的步骤a2)中,将通过与骤冷剂接触(一般称为骤冷)使包含甲基丙烯酸的气相冷却和冷凝而获得呈包含甲基丙烯酸的粗水溶液形式的冷凝物。冷却和冷凝可以通过本领域技术人员已知的并且看起来适合的任何手段进行,例如通过将含甲基

丙烯酸的气相冷却到低于其组分中至少一种的露点,特别是水和甲基丙烯酸中至少一种的露点的温度。适合的冷却方法是本领域技术人员已知的,例如,利用至少一个换热器冷却,和/或用液体,例如水、水性组合物或有机溶剂,例如,选自芳族或脂族烃的有机溶剂,或它们中至少两种的混合物,喷洒所述气相,其中优选的有机溶剂在骤冷条件下具有较低蒸气压,例如庚烷、甲苯或二甲苯,其中水优选作为根据本发明的骤冷液体,并且骤冷步骤本身中形成的冷凝物的至少一部分甚至更优选。适合的骤冷方法是本领域技术人员已知的,例如从DE 21 36 396、EP 297 445、EP 297 788、JP 01193240、JP 01242547、JP 01006233、US 2001/0007043、US 6,596,901、US 4,956,493、US 4,618,709、US 5,248,819获知,它们的涉及丙烯酸和甲基丙烯酸骤冷的公开内容据此引入并形成成为本公开内容的一部分。根据本发明优选的是将气相冷却到40-80°C的温度并用水和/或得自骤冷步骤的冷凝物洗涤而获得包含甲基丙烯酸的水溶液,该水溶液还可以包含变化量的杂质例如乙酸、马来酸、富马酸、柠康酸、丙烯酸和甲酸,以及芳族酸例如苯甲酸、甲苯甲酸和对苯二甲酸,和醛例如甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、酮和未反应的一种或多种C<sub>4</sub>化合物。这些杂质以及水需要最大限度地与甲基丙烯酸分离以获得高纯度的甲基丙烯酸。虽然可以利用热分解方法例如蒸馏,或通过洗涤、萃取等将一些杂质分离,但是这些类型的分离不适合于分离所有杂质,尤其是在溶剂例如水中仅具有差的溶解性,并因此容易从溶液中沉淀的那些,例如对苯二甲酸。对于此类杂质,其它分离手段,例如本文描述的那些是更有效的。

[0050] 离开方法步骤a2)的包含甲基丙烯酸的粗水溶液通常具有大约65°C-大约80°C的温度。优选在第一冷却步骤中将这种含甲基丙烯酸的粗溶液冷却到大约0-大约75°C,优选大约5-大约65°C,更优选大约10-大约60°C,还更优选大约15-大约55°C,甚至更优选大约20-大约45°C的温度,以促进和加快根据本发明方法的步骤b)中的沉淀。优选范围中的较低温度是优选的,因为它们促进至少一种杂质的沉淀,其中应该选择也不引起甲基丙烯酸沉淀的温度。含甲基丙烯酸的粗溶液的此种第一冷却可以在步骤a2)的骤冷之后和在根据本发明方法的步骤b)之前的中间步骤中,或在进入方法步骤b)时,或在方法步骤b)期间,或以它们的任何组合进行。

[0051] 在根据本发明方法的步骤b)中,从包含甲基丙烯酸的粗水溶液中沉淀至少一种杂质的至少一部分,优选至少50重量%,优选至少60重量%,更优选至少70重量%,还更优选至少80重量%,甚至更优选至少90重量%,更优选至少95重量%以形成至少一种固体杂质,各自基于存在于包含甲基丙烯酸的粗水溶液中的相应的至少一种杂质的量。术语“沉淀物”,“沉淀”和类似术语旨在是指沉淀物、一种或多种晶体、沉淀和结晶中任一种,以及已溶解材料向不溶解固态的任何其它转化。沉淀的至少一种杂质可以是包含在含甲基丙烯酸的粗溶液中的任一种或多种杂质,并优选至少是对苯二甲酸。

[0052] 根据本发明方法的步骤b)中的沉淀可以在一个沉淀阶段中或在两个或更多个沉淀阶段中进行,其中两阶段沉淀通常导致至少一种杂质与含甲基丙烯酸的粗溶液的更好分离并因此是根据本发明优选的。优选将包含甲基丙烯酸的粗水溶液引入第一沉淀区,其中至少一种杂质呈固体或晶体形式沉淀。在一阶段沉淀中,然后通过任何适合的固-液分离手段,例如过滤、离心分离或类似手段,将沉淀物至少部分地与根据本发明方法的步骤c)中的母液分离。在两阶段沉淀中,将第一沉淀区的沉淀物,连同母液一起呈悬浮液或浆料形式导引至第二沉淀区,在此发生进一步沉淀、结晶和/或晶体生长。然后通过本领域技术人员已

知的并看起来适合的任何固-液分离手段,例如过滤、离心分离或类似手段,将第二沉淀区的沉淀物至少部分地与根据本发明方法的步骤c)中的母液分离。相应的沉淀阶段的持续时间优选通过相应的区域的填充水平控制,其中一旦已经达到给定填充水平,就将沉淀物和母液的浆料的至少一部分导引进入下一个沉淀区域和下一个方法步骤中的至少一个。虽然这可以连续地或不连续地进行,但是在根据本发明方法的一个尤其优选的方面中,这连续地进行。作为沉淀阶段的优选的持续时间的指导,在两阶段沉淀中,第一沉淀阶段优选具有大约1-大约36小时,优选大约2-大约30小时,更优选大约3-大约25小时,更优选大约4-大约20小时,还更优选大约3-大约8小时的持续时间,而第二沉淀阶段优选具有大约1-大约24小时,优选大约1-大约20小时,更优选大约1.5-大约15小时,更优选大约2-大约10小时,甚至更优选大约2-大约5小时的持续时间。

[0053] 根据本发明的方法中优选的是,在步骤b)中,所述沉淀至少部分地在包含甲基丙烯酸粗水溶液的搅拌下进行。在两阶段沉淀中,搅拌可以在一个或两个阶段中进行,优选在两个阶段中都进行。含甲基丙烯酸的粗溶液的搅拌一方面通过使已经沉淀的固体物质到达蒸发表面,另一方面通过使已经沉淀的固体物质与溶液的更高度饱和的部分接触而辅助沉淀,这两者都导致增加的沉淀,和已沉淀的固体物质的增加的粒子尺寸。

[0054] 在根据本发明方法的一个优选的方面中,在方法步骤b)中,将包含甲基丙烯酸的粗水溶液的至少一部分,优选超过30重量%,优选至少40重量%,更优选至少50重量%,甚至更优选至少60重量%,甚至更优选至少70重量%,还更优选至少80重量%,更优选至少90重量%,甚至更优选全部,引入第一沉淀区,基于离开方法步骤a2)的包含甲基丙烯酸的粗水溶液的总重量。沉淀在第一沉淀区中发生,这对应于方法步骤b)中的两阶段沉淀的第一沉淀阶段。优选利用填充水平,如上所述,优选按允许连续方法的方式控制第一沉淀区中的含甲基丙烯酸的粗溶液的停留时间,其中作为指导,含甲基丙烯酸的粗溶液优选具有大约1-大约36小时,优选大约2-大约30小时,更优选大约3-大约25小时,更优选大约4-大约20小时,还更优选大约3-大约8小时的在第一沉淀区中的停留时间,在此期间,优选在沉淀发生的同时搅拌所述溶液。含甲基丙烯酸的粗溶液的冷却可以在第一沉淀区中进行,或在其进入第一沉淀区时或在其进入第一沉淀区之前,或以它们的任何组合进行。在进入第一沉淀区之前或在进入第一沉淀区时的冷却的优点是,与在进入第一沉淀区之后冷却更大体积的溶液相比,可以在溶液流过冷却设备,例如换热器时,达到它的更有效冷却。然而,在进入冷却设备之前明显早的冷却可能导致至少一种杂质的过早沉淀,这又可能导致管道阻塞和方法的总体效率减小。冷却因此优选在尽可能接近进入第一沉淀区的位置,或在第一沉淀区中,或这两种情况下进行。

[0055] 在根据本发明的方法中优选的是,在步骤b)中,向包含甲基丙烯酸的粗水溶液提供沉淀种子。沉淀种子可以是本领域技术人员已知且看起来适合于促进至少一种杂质沉淀的任何材料,例如细分的固体,优选结晶固体,例如结晶助剂、助滤剂中至少一种,和待分离的杂质中至少一种,呈晶体或细小固体材料形式。待分离的杂质中至少一种优选作为沉淀种子,其中对苯二甲酸是尤其优选的,并且从第一沉淀区或从另外的沉淀区离开并再循环的对苯二甲酸是最优选的。在根据本发明方法的一个尤其优选的方面中,将呈离开第一沉淀区和第二沉淀区中至少一个的沉淀物和母液的流体形式的对苯二甲酸导引回到第一沉淀区中的包含甲基丙烯酸的粗水溶液中。如果将沉淀种子从第二沉淀区导引至第一沉淀

区,则优选它呈经由第二沉淀区的侧出口,优选在第二沉淀区上部位置的侧出口处,优选在第二沉淀区的上半部分中的位置的侧出口处抽出的细小沉淀物的流体形式。

[0056] 根据本发明方法的一个优选的方面,沉淀种子的至少50重量%具有1-200 $\mu\text{m}$ ,优选1-100 $\mu\text{m}$ ,更优选1-50 $\mu\text{m}$ ,还更优选1-25 $\mu\text{m}$ 的通过本文描述的方法测量的粒子尺寸。根据ISO 13320-1:1999 (E):“Particle Size Analysis-Laser Diffraction Methods (粒子尺寸分析-激光衍射法)”测量粒子尺寸。

[0057] 在根据本发明的方法中优选的是,向包含甲基丙烯酸粗水溶液提供沉淀种子的过程在搅拌下进行以形成沉淀混合物。这种搅拌(优选呈搅动形式)具有上面与在沉淀期间搅拌含甲基丙烯酸粗溶液相关所提及的相同的优点。这样所形成的沉淀混合物因此是包含沉淀种子和含甲基丙烯酸粗水溶液,以及来自所述含甲基丙烯酸粗水溶液的任何沉淀物的混合物。搅拌优选导致固体物质在整个沉淀混合物中的基本上均匀的分布。

[0058] 在根据本发明的方法中优选的是,沉淀种子至少部分地在另外的沉淀区,优选第二沉淀区中预先形成,然后提供给含甲基丙烯酸粗水溶液。在这一方面中,第二沉淀区可以对应于上述的第二沉淀阶段,其中沉淀种子是将要从含甲基丙烯酸粗水溶液中沉淀,或已经从含甲基丙烯酸粗水溶液中沉淀的至少一种杂质。

[0059] 在根据本发明方法的这一方面中,优选将沉淀种子经由在第二沉淀区的侧出口提供给含甲基丙烯酸粗水溶液。优选,呈在母液中的悬浮液或浆料形式的细小沉淀物的流体经由在第二沉淀区上部位置的侧出口,优选在第二沉淀区上半部分中的位置的侧出口抽出。然后优选将它提供给第一沉淀区中的含甲基丙烯酸粗水溶液。

[0060] 在根据本发明方法的一个优选的方面中,将沉淀种子提供给第一沉淀区中的含甲基丙烯酸粗水溶液,该第一沉淀区对应于第一沉淀阶段。这样,应该促进和加快至少一种杂质在第一沉淀阶段中的沉淀,从而减少达到所需沉淀量和/或沉淀物的所需粒子尺寸必要的停留时间。

[0061] 优选,在根据本发明的方法中,将所述沉淀混合物的至少一部分导引进入第二沉淀区。然后优选在第二沉淀区中搅拌被导引至第二沉淀区中的沉淀混合物,同时发生进一步沉淀和/或晶体生长。

[0062] 在根据本发明方法的这一方面中,经由在第一沉淀区的侧出口或底部出口,优选经由侧出口,将所述沉淀混合物的至少一部分导引进入第二沉淀区。如果第一沉淀区中的搅拌不连续地进行,则尤其优选经由第一沉淀区的侧出口导引,以致,例如,在不进行搅拌的期间,允许较大的沉淀物固体颗粒,例如较大的晶体,朝第一沉淀区的下部区域沉降,而较细的颗粒仍然悬浮在母液中更长时间并因此与较大的颗粒相比可以在第一沉淀区的较高位置倾析出。原则上,侧出口可以处于第一沉淀区的任何位置,条件是这一位置不高于第一沉淀区的最大填充位。

[0063] 在根据本发明方法的另一个优选的方面中,在步骤b)中,进一步冷却发生,优选沉淀混合物在第二沉淀区中的冷却。这种进一步冷却优选进行到大约0 $^{\circ}\text{C}$ -大约20 $^{\circ}\text{C}$ ,优选大约5 $^{\circ}\text{C}$ -大约15 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。该冷却优选进行到促进并加快至少一种杂质沉淀的温度,而同时不引起甲基丙烯酸的沉淀。

[0064] 在根据本发明的方法的步骤c)中,将至少一种固体杂质的至少一部分与母液分离以获得经纯化的含甲基丙烯酸的水溶液,和固体杂质。

[0065] 在根据本发明方法的步骤c)中优选的是,包含固体杂质的至少一部分的料流经由布置在第二沉淀区下部区域中的出口离开第二沉淀区并被导引进入分离单元。包含固体杂质的至少一部分的料流优选是包含固体杂质和母液的呈悬浮液或浆料形式的料流。该分离单元可以包括一个或多个分离区。如果包括多于一个分离区,则可以将料流首先导引至一个分离区并且,只有当这一分离区装满时,才导引进入至少一个另外的分离区,或该料流可以基本上同时地导引至两个或更多个分离区。方法步骤c)中的分离可以通过本领域技术人员已知的且看起来适合的任何固-液分离手段进行,其中过滤和离心分离是优选的且尤其优选过滤。所分离的固体杂质如果应该导引进入其它应用、处理或衍生化,则优选将其加以收集并任选地洗涤和/或纯化。所分离的母液形成经纯化的含甲基丙烯酸的水溶液并在另外的方法步骤中进一步处理以获得其中包含的甲基丙烯酸的至少一部分。

[0066] 在根据本发明方法的步骤d)中甲基丙烯酸从经纯化的含甲基丙烯酸的水溶液中的分离优选利用萃取到有机萃取剂中进行。优选的有机萃取剂是,例如,至少一种有机溶剂,优选至少一种基本上与水不混溶的有机溶剂,以致可以形成水相和有机相。方法步骤d)还包括将所述水相和有机相彼此分离。可以用于根据本发明方法的步骤d)的优选的有机溶剂具有与甲基丙烯酸的沸点不同,优选比其更低的沸点。在根据本发明的方法中,优选地,方法步骤d)中使用的有机萃取剂具有在大气压下测量的低于161°C的沸点。所述有机萃取剂然后可以原则上在另外的方法步骤中与甲基丙烯酸分离,例如通过蒸馏,其中它优选至少部分地作为低沸点化合物在蒸馏器中在比所分离的甲基丙烯酸更高的位置除去。可以将所分离的有机萃取剂或其一部分导引回到方法步骤d),任选地在至少一个冷却和/或提纯步骤之后。这一步骤的优选的有机溶剂尤其选自烷烃和芳族,优选烷基芳族的烃,其中选自C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>烃的至少一种有机溶剂是优选的,其中庚烷、甲苯和二甲苯是尤其优选的,最优选庚烷,优选正庚烷。方法步骤d)可以通过本领域技术人员已知且看起来适合的任何手段进行,优选作为逆流萃取,例如利用溶剂萃取塔、脉冲填料或填充塔、旋转萃取器、洗涤塔、相分离器或适合于用有机溶剂萃取水相并将有机相与水相分离的其它设备进行。根据本发明优选的是,将包含在甲基丙烯酸水溶液中的甲基丙烯酸的至少一部分,优选至少50重量%,优选至少大约70重量%,优选至少大约80重量%,更优选至少大约90重量%,萃取到有机萃取剂中。因此在根据本发明方法的步骤d)中获得两个相:包含甲基丙烯酸和萃取剂的有机相,和通常视为废水的水相。优选让有机相经历分离,优选热分离方法,以将其中包含的甲基丙烯酸的至少一部分与有机萃取剂分离。如果使用热分离,则这优选是蒸馏,其中萃取剂优选作为蒸馏柱的顶部产物或在蒸馏塔的上部位置除去,而甲基丙烯酸或富甲基丙烯酸的相作为蒸馏塔的底部产物或在蒸馏塔的比较萃取溶剂更低的位置除去。还可以使用,例如,分馏或精馏塔,以致沸点高于甲基丙烯酸的杂质保留在底部产物中并且可以在比该塔底部更高的位置除去更高纯度的甲基丙烯酸。如果用于萃取的有机溶剂具有比甲基丙烯酸沸点更高的沸点,则还可以在塔的顶部和/或更高的位置除去甲基丙烯酸相。

[0067] 本发明还涉及通过根据本发明的方法可获得的对苯二甲酸。

[0068] 通过以下附图和非限制性实施例更详细地举例说明本发明。

## 附图说明

[0069] 图1举例显示的本发明方法的实施方案示出了本发明方法组分彼此的布置。从供

给源2将含甲基丙烯酸的粗溶液导引至沉淀单元3,其中至少一种杂质的至少一部分沉淀而形成沉淀物和母液。将沉淀物和母液的混合物导引进入第一分离单元4,在其中沉淀物和母液彼此分离。呈固体形式分离的沉淀物如果需要的话可以进行洗涤,并可以导引至另外的方法步骤例如衍生化或缩聚(未显示)或与另外的组分反应。如果沉淀物包含对苯二甲酸,则这可能是尤其优选的。将母液导引至第二分离单元5,其中将甲基丙烯酸从水性母液萃取到有机溶剂中。另选或额外地,可以将母液的一部分或全部导引至酯化单元7中以便将其中包含的甲基丙烯酸酯化或导引至贮存单元8中。可以将离开第二分离单元5的包含甲基丙烯酸的有机相的一部分或全部导引至纯化单元6,或至酯化单元7中。在纯化单元6中,将甲基丙烯酸的至少一部分与有机萃取剂分离并任选地进一步纯化。这样所获得的甲基丙烯酸可以被除去,或导引至酯化单元7中。在酯化单元7中,用醇将甲基丙烯酸酯化而在酯相中形成相应的甲基丙烯酸酯。

[0070] 图2示出了根据本发明方法的在虚线内部的沉淀单元3的优选的实施方案,其它方法组分示于虚线外面。从供给源2,任选地经由冷却单元(未显示),将含甲基丙烯酸的粗溶液导引至停留容器31。任选地,还将结晶助剂或助滤剂从储器33导引至停留容器31。任选地将沉淀种子,例如呈细沉淀物的悬浮液或浆料形式,从结晶器32经由管线11导引至停留容器31,其中在出口14离开结晶器32并在入口15进入停留容器31。

[0071] 可以利用外部或内部搅拌器(未显示)搅拌停留容器31的内容物以将内容物合并。冷却或加热也可以进行。当一定量的沉淀已经发生,和/或在停留容器31内达到一定的填充水平时,利用管线10经由出口12或经由出口21,将停留容器的内容物的至少一部分导引至结晶器32,在入口13进入。这优选连续地进行。利用内部搅拌器(未显示)搅拌结晶器32的内容物,优选还冷却。搅拌优选满足将较大的沉淀物颗粒送到结晶器32的底部,在那里它们可以经由出口17除去并经由管线16导引至第一分离单元4,在入口18进入。细沉淀物颗粒优选保留在结晶器32中以致它们可以在尺寸方面增长,其中可以经由管线11将其至少一部分导引至停留容器31作为沉淀种子。如果分离单元4中的分离相对于原料从结晶器32进入的速率较慢,而导致在分离单元4的生产能力障碍,则可以在侧出口20抽出结晶器32的内容物的至少一部分并经由管线19导引至缓冲罐22直到该障碍除去或消散。分离单元4中的分离,以及其它设备组件和其中进行的方法如对图2所述那样。

## 具体实施方式

[0072] 实施例1

[0073] 将2.5L/h的具有600ppm TPA含量的粗MAA溶液(37%MAA)供给具有8L体积的搅拌槽。将该搅拌槽冷却至13℃。该搅拌槽具有容量为大约40L/h的外部泵。将27.5L/h再循环回到第一搅拌槽并将12.5L/h供给采用慢搅动的结晶器(体积8L)。还经由外部将该容器冷却到13℃。在该结晶器的顶部,提取10L/h并送回到第一搅拌槽。手动调节这种流量以从结晶器取出粒子尺寸小于25μm的细颗粒。这些细颗粒是用于第一搅拌槽的种子晶体。在第二搅拌槽底部,取出2.5L/h并在过滤漏斗中过滤。底部产物含有110ppm TPA。

[0074] 根据ISO 13320-1:1999(E):“Particle Size Analysis-Laser Diffraction Methods”测量粒子尺寸。

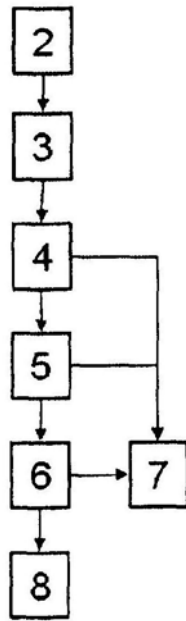


图1

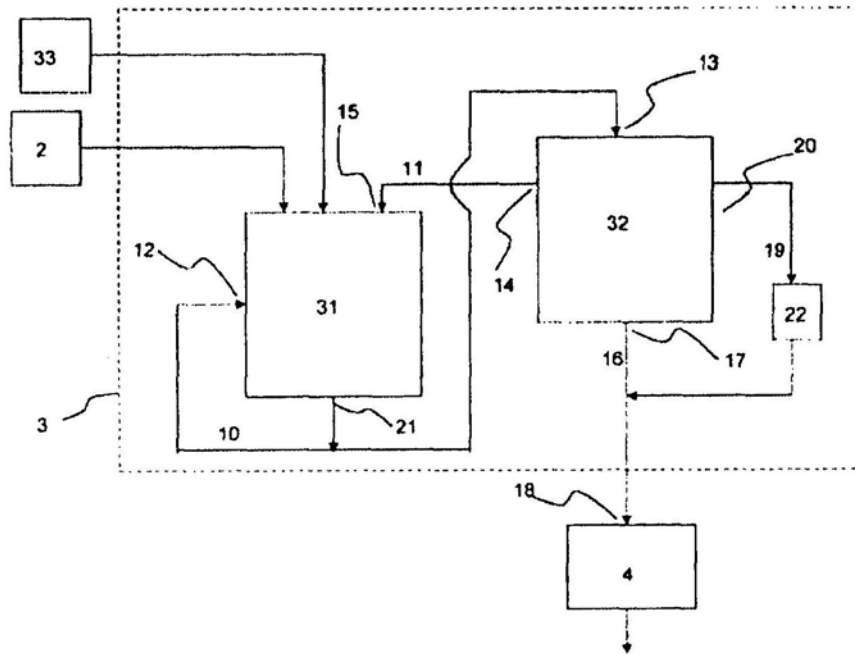


图2