

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310101825.4

[51] Int. Cl.

C07C 57/04 (2006.01)

C07C 51/50 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 67/62 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318373C

[22] 申请日 2003.10.17

[21] 申请号 200310101825.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.17 [33] DE [31] 10248606.9

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 J·施罗德 F·赫费尔

S·哈雷泽 G·瓦根布拉斯特

V·施利普哈克 U·耶格尔

H·凯勒 C·迪勒曼

[56] 参考文献

CN1267660A 2000.9.27

CN1155273A 1997.7.23

WO0226685A1 2002.4.4

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的制备

[57] 摘要

一种在至少一种阻聚剂和至少一种含氧气体存在下制备和/或处理含有(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的混合物的方法,该方法包括以至少 50mm/s 的出口速率计量送入至少部分含氧气体。

1. 一种在至少一种阻聚剂和至少一种含氧气体存在下制备和/或处理含有(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的混合物的方法, 该方法包括向反应区以至少 50mm/s 的出口速率计量送入以在反应器中和之后在反应区中存在的任何后反应器中的反应混合物的体积为基准, 每小时 0.1-100 体积份含氧气体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中将含氧气体在插入式或浸入式管线中计量, 所述管线可以任选带有另外的开口、喷嘴、阀门, 或者在至少一个规则地或者不规则地排布成星形、环形、多个同心环、线圈状、螺旋状、格子状的管线中计量。

3. 根据任一前述权利要求所述的方法, 其中在处于所述反应区的吸气喷嘴和换热器之间的泵送回路中至少一个部位计量送入含氧气体。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中将含氧气体计量送入所述反应区的泵送回路中的换热器中。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中将含氧气体计量送入用于蒸馏、精馏和/或分凝的塔中。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中用于计量含氧气体的计量设备中的开口具有最多 0.8cm^2 的表面积。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中用于计量含氧气体的计量设备的壁厚不超过 5mm。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中将含氧气体计量送入液相和/或液/气界面层。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中含氧气体为空气或者空气/氮气混合物。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中制备和/或处理丙烯酸。

(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的制备

本发明涉及一种在制备(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的过程中降低聚合的方法。

已知可聚合的化合物如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯容易被引发聚合,例如通过热或者通过光或过氧化物的作用。但是,因为在制备、处理和/或储存过程中出于安全和经济原因必须降低或者阻止聚合,这样就不断地需要用于降低聚合的新颖、简单和有效的方法。

众所周知的已有技术是可以通过使用阻聚剂,经常结合含氧气体来抑制(甲基)丙烯酸以及(甲基)丙烯酸酯的聚合。

对于蒸馏塔或者对于反应器来说,通常将这些含氧气体计量送入底部,例如进入底部回路。

EP-A 1 035 102 描述了一种通过将含氧气体计量送入蒸发器的回路来提纯(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的方法。

其中将含氧气体计量送入蒸馏塔底部或反应器底部的这些方法的不足之处在于它们没有足够有效地阻止(甲基)丙烯酸以及(甲基)丙烯酸酯的聚合。

本发明的一个目的在于提供一种比现有方法更有效地阻止(甲基)丙烯酸以及(甲基)丙烯酸酯聚合而制备(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的方法。

我们发现通过一种在至少一种阻聚剂和至少一种含氧气体存在下制备和/或处理含有(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的混合物的方法实现了该目的,该方法包括以至少 50mm/s 的出口速率计量送入至少部分含氧气体。

现已发现引入含有(甲基)丙烯酸/酯的混合物中的含氧气体气泡具有最多 5 秒钟的平均寿命,此时段内在气泡的几何表面上发生氧气交换。气泡的几何表面积基本上由孔径决定,而且气泡的寿命随孔径减小而增加。

已经发现气体出口速率的增加由于增加了对流而提高了氧气与液相的交换。

为此，根据本发明含氧气体从导入设备的出口速率必须至少为 50mm/s，优选至少 100mm/s，更优选至少 250mm/s，甚至更优选至少 500mm/s，特别是至少 1000mm/s 并且尤其是至少 5000mm/s。

对于较低的出口速率存在这样的危险，一方面含有(甲基)丙烯酸/酯的混合物上升回到导入设备中，并且另一方面含氧气体仅仅形成通过混合物的不规则的间断料流，因此氧气交换不是最佳状态。

例如，如下所述，可以将含氧气体引入反应器或者反应区中：

通常在一个或多个串联连接并带有至少一个精馏塔和冷凝器的反应器中用醇酯化(甲基)丙烯酸或者使(甲基)丙烯酸酯与醇进行酯交换。

反应温度通常为 80-140℃，优选 100-130℃，并且压力为 200 毫巴至大气压，优选 300-800 毫巴，更优选 400-600 毫巴。

对于多个反应器的情况，不同反应器中的温度可以相同或者不同，例如温度在反应器序列中升高或者下降，优选升高。

可以通过壁加热和/或由外部或者内部换热器，例如管式或者板式换热器，优选外循环蒸发器导入热。精馏塔为已知构造且含有分离内件(例如泡罩塔板、索尔曼塔板、浮阀塔板、筛板或者双流塔板)或者包含不规则填料或规整填料。同样冷凝器为已知构造，并且可以间接地操作，例如作为管式或者板式换热器，或者直接操作，例如作为急冷器。用已知的方法，例如通过搅拌、泵循环、强制或者自然循环，优选强制或自然循环将反应溶液均匀混合。

根据本发明，用含氧气体洗涤反应区和/或换热器，例如装在设备中的蒸馏单元或者反应器。这可以例如如 EP-A1 1 035 102 第 3 栏第 41 行至第 4 栏第 16 行、第 4 栏第 30 至 51 行以及其中的实施例所述进行。在该方法中，使含氧气体计量送入吸气喷嘴(例如在反应器上或塔底部)与换热器(例如管束或者板式换热器)之间的泵送回路中至少一个部位，和/或进入泵送回路中的换热器，例如对于管束换热器，在管板与盖住其末端的入口盖之间的至少一个部位进入。优选应仅在回路中存在的任何循环泵以后计量送入含氧气体，以避免出现气蚀问题。

优选使这种含氧气体沿着存在的换热器表面经过，更优选使其经过存

在的强制或自然循环蒸发器。

为此，用压力或者体积控制使含氧气体计量送入靠近存在的换热器表面的适当进料设备(见下文)中，这样引导含氧气体的优选连续料流对沿着换热器表面的液体呈逆流或者并流。

可以将含氧气体预热至换热器介质的温度，这样含氧气体的温度与加热介质的温度相差例如不超过 15℃，优选不超过 10℃。

以在反应器中和之后在反应区中存在的任何后反应器中的反应混合物的体积(=1 体积份)为基准，对于每种情况，每小时引导 0.1-100 体积份含氧气体经过换热器，即反应区，优选 0.2-80 体积份，更优选 0.5-70 体积份和特别是 1-50 体积份。

在一种特殊优选的方法中，使含氧气体从换热器上经过，其中反应介质在反应器或者蒸馏塔中被加热。

通常在至少一个塔中通过蒸馏或者精馏途径或者通过分凝处理(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯，在本文中概括为(甲基)丙烯酸/酯。

根据本发明可以使用的混合物例如是包含至少 5 重量%，优选至少 10 重量%，更优选至少 25 重量%，甚至更优选至少 75 重量%和特别是至少 90 重量%丙烯酸或甲基丙烯酸(本文称为(甲基)丙烯酸)，或者(甲基)丙烯酸酯的那些。(甲基)丙烯酸酯可以例如是(甲基)丙烯酸的甲酯、乙酯、正丙基酯、异丙基酯、正丁基酯、仲丁基酯、异丁基酯、叔丁基酯、戊基酯、己基酯、辛基酯、2-乙基己基酯、十二烷基酯、2-羟乙基酯、4-羟丁基酯、6-羟己基酯、二氢环戊二烯基酯或者 2-二甲氨基乙基酯，以及还有乙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇的二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯。

应理解的是该概念也可以用于其他可聚合化合物，例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸或者 N-乙烯基甲酰胺。

通常以气体形式，即作为热气体混合物，或者以液体形式或者以混合气-液形式将含有(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的混合物送入塔中。

合适的热气体混合物是这样的气体混合物，它是在用已知的方法催化气相氧化 C₃-链烷烃、-链烯烃、-链烷醇和/或-链烷醛和/或它们的前体成为

丙烯酸过程中获得的反应气体混合物。特别有利的是采用丙烯、丙烷或丙烯醛。但是，有用的起始化合物也有那些仅在气相氧化过程中形成作为中间体的实际 C_3 -起始化合物的物质。丙烯酸还可以从丙烷直接制备。当采用丙烷作为起始物质时，可以用催化氧化脱氢、均相氧化脱氢或者催化脱氢等的已知方法将其转化为丙烯/丙烷混合物。合适的丙烯/丙烷混合物也可以是炼油厂丙烯(大约 70%丙烯和 30%丙烷)或者裂化器丙烯(大约 95%丙烯和 5%丙烷)。当用丙烯/丙烷混合物制备丙烯酸时，丙烷作为稀释气体和/或反应物。当制备丙烯酸时，通常用在选取的反应条件下呈惰性的气体，例如氮气、二氧化碳、饱和的 C_1 - C_6 烃类和/或蒸汽来稀释起始气体，再使起始气体于高温(通常 200-450 $^{\circ}C$)以及任选高压下以与氧气或者含氧气体的混合物在混有过渡金属(如含有钼和钒，或者钼、钨、铋和铁)的氧化物催化剂上经过，之后被氧化转变为丙烯酸。这些转变过程可以在一个或者多个步骤中进行。

除了需要的酸以外，由此获得的反应气体混合物含有次级组分如未转变的丙烯醛和/或丙烯、蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氮气、氧气、乙酸、丙酸、甲醛、其他醛类以及马来酸或者马来酸酐。通常，反应混合物在每种情况下基于所有反应气体混合物包含 1-30 重量%丙烯酸、0.01-1 重量%丙烯和 0.05-1 重量%丙烯醛、0.05-10 重量%氧气、0.01-3 重量%乙酸、0.01-2 重量%丙酸、0.05-1 重量%甲醛、0.05-2 重量%其他醛类、0.01-0.5 重量%马来酸和马来酸酐以及少量的丙酮和惰性稀释气体的残余物。存在的惰性稀释气体特别为饱和 C_1 - C_6 烃类如甲烷和/或丙烷，以及还有蒸汽、碳氧化物和氮气。

用相似的方法，可以从下列物质制备甲基丙烯酸，这些物质为 C_4 -链烷烃、-链烯烃、-链烷醇和/或-链烷醛和/或它们的前体，例如叔丁醇、异丁烯、异丁烷、异丁醛、异丁烯醛、异丁酸或者甲基叔丁基醚。

除了(甲基)丙烯酸以外，含有(甲基)丙烯酸的混合物还可以含有溶剂。

可以在之前的吸附和/或萃取中使用溶剂，该溶剂包括本领域熟练技术人员已知的用于此目的的物质，例如水、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、联苯、二苯醚、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯

二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯或者它们的混合物。

优选使用水或者二苯醚和联苯的混合物，该混合物优选重量比为10:90-90:10，或者其中还加入了0.1-25重量%(以联苯和二苯醚的总量为基准)的至少一种邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯或邻苯二甲酸二丁酯的混合物。

当将含有(甲基)丙烯酸酯的混合物导入塔中时，除了(甲基)丙烯酸酯以外，它还可以含有(甲基)丙烯酸，水，与水形成共沸物的溶剂，例如正戊烷、正己烷、正庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯或者二甲苯，酯化催化剂，例如硫酸、磷酸、烷基磺酸(例如甲磺酸、三氟甲磺酸)和芳基磺酸(例如苯-、对甲苯-或十二烷基苯磺酸)，酯交换催化剂，例如四烷氧基钛，以及天然聚合物和齐聚物，例如通过醇类或者(甲基)丙烯酸加成到(甲基)丙烯酸类化合物的双键上形成的 Michael 加成产物，例如烷氧基丙酸或者丙烯酰氧丙酸，以及它们的酯类。

向其中导入含有(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的混合物的塔可以是蒸馏、精馏或反应塔，或者是用于分凝的塔。

可以任选直接或者间接地预先冷却或者加热混合物，例如通过骤冷，例如喷雾冷却器、文丘里漆气器、泡罩塔或者其他带有喷雾表面的设备、或者管束或板式换热器。

该塔为一种本质上已知构造的塔，它在顶部区域装有分离内件和至少一个冷凝装置。

有用的塔内件原则上为所有普通内件，特别是塔板，规整填料和/或不规则填料。在塔板中，优选泡罩塔板、筛板、浮阀塔板、索尔曼塔板和/或双流塔板，在不规则填料中，优选带有环、单环、鞍环、腊希环、矩鞍环(Intos ring)或鲍尔环、桶鞍形填料(barrel saddle)或者槽鞍形填料、Top-Pak 等的那些，或者编织物。应理解的是也可以使用分离内件的组合体。

通常，塔内的理论塔板的总数为5-100，优选10-80，更优选20-80以及最优选50-80。

对用于分凝的塔来说，塔内的操作压力通常为0.5-5巴(绝对)，常常为

0.5-3 巴(绝对)以及多数情况为 0.5-2 巴(绝对), 对于精馏塔来说, 压力通常为 10 毫巴-大气压, 优选 20 毫巴-大气压, 更优选 20-800 毫巴, 最优选 20-500 毫巴。

根据本发明, 混合物的进料并不是决定性的, 但通常在塔的下半部进料, 优选在下面三分之一部分进料。

根据本发明, 同样地以多少回流比对塔操作并无关系。回流比可以例如为 100:1-1:100, 优选 50:1-1:50, 更优选 20:1-1:20, 最优选 10:1-1:10, 但是也可以为 0(没有回流)。

根据本发明, 待在塔中提纯的产物的排出点并不是决定性的。通常, 塔具有至少两个用于产物料流的排出装置, 通常一个在顶部而另一个在底部, 并且也任选具有一个或者多个侧线馏分取出点。例如, 产物可以由顶部或者经至少一个侧线馏分取出点来移出。对于后者, 可以以液体或者气体形式进行排出。优选通过侧线馏分取出点进行排出。

本发明中关键的是含氧气体以至少 50mm/s 的速率进料, 优选至少 100mm/s, 更优选至少 250mm/s, 甚至更优选至少 500mm/s, 特别是至少 1000mm/s 并且尤其是至少 5000mm/s。

可以在至少一个部位, 优选在多个部位实现进料。

优选的含氧气体是空气或者空气与在反应条件下呈惰性的气体的混合物。有用的惰性气体包括氮气、氦气、氩气、一氧化碳、二氧化碳、蒸汽、低级烃类或者它们的混合物。含氧气体的含氧量可以例如为最多 21%(体积), 优选 1-21%(体积), 更优选 5-21%(体积), 最优选 10-20%(体积)。应理解的是, 如果需要的话, 还可以采用更高含氧量。

根据本发明, 含氧气体的进料量不受限制。有利的为 0.0001-100 倍送入塔内的混合物的重量, 优选 0.0001-10 倍, 更优选 0.0005-1 倍, 最优选 0.001-1 倍。应理解的是更多或者更少的量也是可能的。

在一个优选实施方案中, 当停止将液体进料供入塔内时还将含氧气体计量送入塔内, 即使导入塔内的混合物循环。对这种情况, 含氧气体进料量基于导入塔内的混合物的重量比例是无限的。

含氧气体进料量例如 0.0001-10 倍塔内回流量, 优选 0.0005-1 倍,

更优选 0.0025-0.5 倍，最优选 0.0025-0.05 倍。

通常，塔中气体装载系数为 $1-3\text{Pa}^{0.5}$ ，优选 $1.5-2.5\text{Pa}^{0.5}$ ，而且液体流速为 1-50m/h，优选 2-10m/h。

可以借助允许根据本发明的含氧气体出口速率的任何所需设备将含氧气体送入。

例如，这些设备可以是弯曲的或者直的插入式或者浸入式管，它们可以任选带有另外的开口、喷嘴或者阀门，或者是如 EP-A1 1 035 102 中描述的设备，优选第 4 栏第 30-50 行以及图 2-6 中描述的。

优选将含氧气体在插入式或浸入式管线中计量，该管线可以任选带有另外的开口、喷嘴、阀门，或者在至少一个规则地或者不规则地排布成星形、环形、多个同心环、线圈状、螺旋状、格子状的管线中计量。

优选能够在分离内件(图中标记为 1)表面或者管横截面上均匀分布含氧气体的计量设备。优选管线，例如软管或者管道，这些管线从表面中部发散呈星形(图 1)，而且它们的壁上有开口，含氧气体可以通过这些开口流出；呈圆形或者弯曲成另一种规则形状的一个(图 2a)或者多个(图 3)同心管线，例如椭圆形或者四边形或者六角形的管线(图 2b)；在表面(1)上排成线圈状的管线(图 4)；弯曲成螺旋状的管线(图 5)；排布成格子形的管线(图 6)或者不规则排布的管线，例如图 7 所示；或者它们的组合(例如图 8)，同样地对于每种情况都带有合适的开口。可以例如通过至少一个外进料口(图中标记为 2)将含氧气体充入这些管线。特别优选圆形管线。

这些管线的内径应当使流经的含氧气体的压降尽可能低，而且它应当例如为 5-100mm，优选 8-100mm，更优选 10-80mm，甚至更优选 15-70mm，特别是 25-70mm。

对于本发明来说制造计量设备的材料并不是决定性的，但它应当在特定条件下对待分离混合物的腐蚀保持稳定。尽管在特定条件下稳定的塑料，例如 Teflon[®]或者 Kevlar[®]也适合，但优选用不锈钢或铜或者用镀铜的材料制造这些设备。

制造计量设备的材料的厚度应当很小，以使出现的压降保持很小，但是当然应当足以稳定计量设备。材料的壁厚应当例如不超过 5mm，优选不超过 4mm，更优选 0.5-3mm，最优选 1-2mm。

装置中的开口可以例如是孔、缝、阀门或喷嘴，优选任何所需形状的孔，优选圆孔。这些开口可以分布在计量设备上任何需要的位置，例如在

上侧和/或下侧和/或在壁上和/或随机分布在计量设备的表面，优选在下半部分，更优选在下侧。

为了使上面举出的气体进样速率成为可能，对于适宜的气体料流，设备中的开口应当例如具有最多 0.8cm^2 的表面积(对应于直径约为 1cm 的圆孔)，优选最多 0.5cm^2 ，更优选最多 0.3cm^2 ，甚至更优选最多 0.2cm^2 ，特别是最多 0.1cm^2 ，尤其是最多 0.05cm^2 。

为了消除沿流动方向出现的反压和由此产生的压降，也可以沿经过管线的通路方向改变开口的横截面，例如沿流动方向增大，以确保从开口中均匀流出。

塔中计量设备的数量取决于分离内件的类型和数量。在塔中最少装备至少一个计量设备。上限基本上应当为一个实际分离塔板有一个计量设备，或者对于规整填料，一个规整填料有一个计量设备。优选 1-20 个，更优选 2-15 个，甚至更优选 5-15 个，特别是 7-13 个用来计量引入含氧气体的计量设备。这些设备优选设置在塔的上段，塔的上段是指塔上部的 75%，以理论塔板为基准，优选上部的 50%，更优选上部的 40%，甚至更优选上部的 33%，特别是上部的 25%。在一个优选实施方案中，在比存在的任一侧线馏分取出点低最多 2 个理论塔板处进料，更优选比最上面的侧线馏分取出点低最多 2 个理论塔板处。

可以将计量设备安装在制备和/或纯化过程中任何需要的地方，优选在可将含氧气体引入液相或者液/气界面层的地方，例如精馏塔中的泡沫层。可以引入液相中，例如引入反应器、接收器、中间或者储存容器、冷凝容器中的静止或者移动的液体中，或者引入循环中(见上文)，例如反应器或蒸馏或精馏塔的循环，优选如 EP-A1 1 035 102 中第 3 栏第 41 行至第 4 栏 16 行和第 4 栏第 30 至 51 行以及实施例所述。

根据本发明计量送入含氧气体通常可以获得液相中的含氧量至少 0.1ppm ，优选至少 0.2ppm ，更优选 0.3ppm ，甚至更优选 0.4ppm ，特别是至少 0.5ppm 。

通常用至少一种稳定剂使待在塔内分离或者待在反应器中处理的混合物保持稳定而不聚合。该至少一种稳定剂可以与混合物一起引入塔内和/

或在分离过程中另外引入塔内，例如与回流液一起。

有用的稳定剂的例子包括酚类化合物、胺类、硝基化合物、含磷或者含硫化合物、羟胺类、N-氧自由基类和某些无机盐，以及任选它们的混合物。

优选诸如吩噻嗪、N-氧自由基类和酚类化合物的稳定剂。

N-氧自由基类(硝酰基或 N-氧自由基，即含有至少一个 $>N-O\cdot$ 基团的化合物)的例子包括 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基、4-乙酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基或 3-氧代-2,2,5,5-四甲基吡咯烷 N-氧自由基。

酚类化合物的例子包括烷基酚，例如邻-、间-或对-甲酚(甲基苯酚)、2-叔丁基-4-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基-4-叔丁基苯酚、4-叔丁基-2,6-二甲基苯酚或者 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-氧联二苯酚、3,4-亚甲基二氧联二苯酚(芝麻酚)、3,4-二甲基苯酚、氢醌、邻苯二酚(1,2-二羟基苯)、2-(1'-甲基环己-1'-基)-4,6-二甲基苯酚、2-或 4-(1'-苯乙-1'-基)苯酚、2-叔丁基-6-甲基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、壬基苯酚[11066-49-2]、辛基苯酚[140-66-9]、2,6-二甲基苯酚、双酚 A、双酚 F、双酚 B、双酚 C、双酚 S、3,3',5,5'-四溴双酚 A、2,6-二叔丁基-对甲酚、来自 BASF AG 的 Koresin[®]、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸甲酯、4-叔丁基邻苯二酚、2-羟基苯醇、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2-异丙基苯酚、4-异丙基苯酚、6-异丙基-间甲酚、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烯酸正十八烷基酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-苯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酰氧基乙基异氰脲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苯基)异氰脲酸酯或者四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸]季戊四醇酯、2,6-二叔丁基-4-二甲氨基甲基苯酚、6-仲丁基-2,4-二硝基苯酚、来自 Ciba Spezialitätenchemie 的 Irganox[®] 565, 1141, 1192, 1222 和 1425、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)

丙酸十八烷基酯、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸十六烷基酯、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸辛基酯、3-硫杂-1,5-戊二醇双[(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]、4,8-二氧杂-1,11-十一烷二醇双[(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]、4,8-二氧杂-1,11-十一烷二醇双[(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲基苯基)丙酸酯]、1,9-壬二醇双[(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]、1,7-庚二胺双[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)-丙酰胺]、1,1-甲二胺双[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)-丙酰胺]、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酰肼、3-(3',5'-二甲基-4'-羟苯基)丙酰肼、双(3-叔丁基-5-乙基-2-羟苯-1-基)甲烷、双(3,5-二叔丁基-4-羟苯-1-基)甲烷、双[3-(1'-甲基环己-1'-基)-5-甲基-2-羟苯-1-基]-甲烷、双(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯-1-基)甲烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯-1-基)乙烷、双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯-1-基)硫醚、双(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯-1-基)硫醚、1,1-双(3,4-二甲基-2-羟基苯-1-基)-2-甲基丙烷、1,1-双(5-叔丁基-3-甲基-2-羟基苯-1-基)丁烷、1,3,5-三[1'-(3'',5''-二叔丁基-4''-羟基苯-1''-基)-甲-1'-基]-2,4,6-三甲基苯、1,1,4-三(5'-叔丁基-4'-羟基-2'-甲基苯-1'-基)丁烷, 氨基苯酚如对氨基苯酚, 亚硝基苯酚如对亚硝基苯酚、对-亚硝基-邻-甲酚, 烷氧基苯酚如 2-甲氧基苯酚(愈创木酚、邻苯二酚一甲基醚)、2-乙氧基苯酚、2-异丙氧基苯酚、4-甲氧基苯酚(氢醌一甲基醚)、一-或二-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3-羟基-4-甲氧基苜醇、2,5-二甲氧基-4-羟基苜醇(丁香醇)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(香草醛)、4-羟基-3-乙氧基苯甲醛(乙基香草醛)、3-羟基-甲氧基苯甲醛(异香草醛)、1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙酮(乙酰香兰酮)、丁子香酚、二氢丁子香酚、异丁子香酚、生育酚如 α -、 β -、 γ -、 δ -和 ϵ -生育酚、母育酚、 α -生育酚氢醌和 2,3-二氢-2,2-二甲基-7-羟基苯并呋喃(2,2-二甲基-7-羟基香豆素), 醌类和氢醌类如氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2-甲基-对氢醌、2,3-二甲基氢醌、三甲基氢醌、4-甲基邻苯二酚、叔丁基氢醌、3-甲基邻苯二酚、苯醌、2-甲基-对氢醌、2,3-二甲基氢醌、三甲基氢醌、3-甲基邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚、叔丁基氢醌、4-乙氧基苯酚、4-丁氧基苯酚、氢醌一苜醚、对苯氧基苯酚、2-甲基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、四甲基-对-苯醌、1,4-环己二酮-2,5-二甲酸二乙酯、苯基-对-苯醌、2,5-二甲基-3-苜基-对-苯醌、2-异丙基-5-甲基-对-苯醌(百

里醌)、2,6-二异丙基-对-苯醌、2,5-二甲基-3-羟基-对-苯醌、2,5-二羟基-对-苯醌、信筒子醌、四羟基-对-苯醌、2,5-二甲氧基-1,4-苯醌、2-氨基-5-甲基-对-苯醌、2,5-双苯基氨基-1,4-苯醌、5,8-二羟基-1,4-萘醌、2-苯胺基-1,4-萘醌、蒽醌、N,N-二甲基靛苯胺、N,N-二苯基-对-苯醌二亚胺、1,4-苯醌二肟、coerulignone、3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲基二苯酚合苯醌、玫红酸、2,6-二叔丁基-4-亚苄基苯醌或者2,5-二叔戊基氢醌。

芳香胺例如是N,N-二苯胺；苯二胺例如是N,N-二烷基-对苯二胺，其中每个烷基可以独立地含有1-4个碳原子且可以为线性或者支化；羟胺例如是N,N-二乙基羟胺；含磷化合物例如是三苯磷、亚磷酸三苯基酯或者亚磷酸三乙基酯，含硫化合物例如是二苯硫醚，以及无机盐例如是铜、锰、铈、镍及铬的氯化物、二硫代氨基甲酸盐、硫酸盐、水杨酸盐和乙酸盐。

优选吩噻嗪、对氨基苯酚、对亚硝基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基-4-叔丁基苯酚、4-叔丁基-2,6-二甲基苯酚、氢醌和/或氢醌一甲醚，以及乙酸镁(II)、碳酸铈(III)或者乙酸铈(III)；特别优选吩噻嗪、对氨基苯酚、对亚硝基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基-4-叔丁基苯酚、4-叔丁基-2,6-二甲基苯酚、氢醌和/或氢醌一甲醚。

尤其特别优选吩噻嗪、氢醌一甲醚以及氢醌一甲基醚与吩噻嗪的混合物。

添加稳定剂的方法不受限制。对每种情况可以以液体形式或者在适宜溶剂(该溶剂本身可以是稳定剂)中溶解的形式单独地或者作为混合物来添加稳定剂，例如如DE-A 102 00 583所述。

例如可以以适当配方在塔内任何所需部位添加稳定剂至外冷却回路或者适当的再循环料流中。优选直接加入塔内或者加入再循环料流。

当使用多种稳定剂的混合物时，这些物质可以在如上文提到的不同计量位置或者相同计量位置独立地送入。

当使用多种稳定剂的混合物时，这些物质也可以独立地溶解于不同溶剂。

取决于各个物质，塔内稳定剂的浓度可以为1-10000ppm，优选

10-5000ppm，更优选 30-2500ppm，特别是 50-1500ppm。

特别优选将溶解的稳定剂(混合物)喷在存在的任何冷凝器表面，塔的内件或者塔盖上面。

从塔中移出的产物，即(甲基)丙烯酸或者(甲基)丙烯酸酯可以具有任何所需纯度，这一点对本发明并不关键，例如至少 90%，优选至少 95%，更优选至少 98%，最优选至少 99%。

对于例如可以由侧线馏分取出点取出的粗丙烯酸，除了丙烯酸以外通常可以存在以下物质：

0.1-2 重量%	低级羧酸，例如乙酸、丙酸
0.5-5 重量%	水
0.05-1 重量%	低分子量的醛类，即苯甲醛、2-或 3-糠醛、丙烯醛
0.01-1 重量%	马来酸和/或马来酸酐
1-500ppm(重量)	稳定剂，

每种情况下以粗丙烯酸的重量为基准。

塔内纯化的冰丙烯酸可以例如具有以下组成：

丙烯酸	99.7-99.9 重量%
乙酸	50-1500ppm(重量)
丙酸	10-500ppm(重量)
二丙烯酸	10-1000ppm(重量)
水	50-1000ppm(重量)
醛类和其他羰基类	1-50ppm(重量)
抑制剂	100-300ppm(重量)
马来酸/酸酐	1-20ppm(重量)

根据本发明的用于处理(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的方法优选为制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的全部过程的一部分，在一个丙烯酸的优选实施方案中，该制备过程包括以下步骤：

- (a) 将丙烷、丙烯和/或丙烯醛催化气相氧化成丙烯酸而获得含有丙烯酸的气态反应产物，
- (b) 用溶剂吸附反应产物，

- (c) 蒸馏载有反应产物的溶剂而获得粗丙烯酸和溶剂，
- (d) 任选通过结晶提纯粗丙烯酸和
- (e) 任选酯化粗丙烯酸或者结晶的丙烯酸。

步骤 a

根据本发明，用上文所述的已知方法可以使 C₃起始化合物与分子氧在气相中进行催化反应生成丙烯酸。

丙烯向丙烯酸的转变是强烈放热的。反应气体中除了反应物和产物以外有利地含有稀释气体，例如循环气体、来自空气的氮气和/或蒸汽，因此反应气体可以仅吸收一小部分反应热。尽管本身对所用反应器的类型没有限制，但是通常使用装有氧化催化剂的管束换热器，因为管束换热器能够通过对流和冷却管壁的辐射移走反应释放的大部分热量。

但是，步骤(a)没有提供纯的丙烯酸，而是气态混合物，该混合物中除了丙烯酸以外含有以下次级组分：实际上未转变的丙烯醛和/或丙烯、蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氮气、氧气、乙酸、丙酸、甲醛、其他醛类以及马来酸酐。

通常地，以每种情况中所有反应混合物为基准，反应产物混合物含有 0.05-1 重量%丙烯和 0.05-1 重量%丙烯醛、0.01-2 重量%丙烷、1-20 重量%蒸汽、0.05-15 重量%碳氧化物、10-90 重量%氮气、0.05-5 重量%氧气、0.05-2 重量%乙酸、0.01-2 重量%丙酸、0.05-1 重量%甲醛、0.05-2 重量%醛类以及 0.01-0.5 重量%马来酸酐。

步骤 b

在步骤(b)中，通过溶剂吸附移走来自反应气体的丙烯酸和部分次级组分。根据本发明，有用溶剂为水或特别是所有高沸点溶剂，优选沸点高于 160°C 的溶剂。特别适合的溶剂是二苯醚和联苯的混合物，特别是含有 75 重量%二苯醚和 25 重量%联苯的市购混合物，如上文所述，可以向混合物中加入邻苯二甲酸酯。

在本发明上下文中，术语高沸点物、中沸点物和低沸点物以及以形容词使用的对应术语指的是沸点高于丙烯酸的化合物(高沸点物)，那些具有与丙烯酸近似相同沸点的化合物(中沸点物)以及那些沸点低于丙烯酸的化

合物(低沸点物)。

有利地,通过在适当设备如回流冷凝器或者急冷器中部分蒸发溶剂而在吸附之前冷却来自步骤(a)的热反应气体。用于此目的有用设备包括文丘里涤气器、泡罩塔和喷雾冷凝器。

来自步骤(a)的反应气体中的高沸点次级组分冷凝成为未蒸发的溶剂。部分蒸发溶剂也是一种提纯溶剂的步骤。在本发明的一个优选实施方案中,将未蒸发溶剂的子流,优选送入吸附塔的总液体的1-10%,移出并进行溶剂提纯。在此提纯过程中,蒸馏溶剂,并且如果要求更高浓度,可以处理剩下的高沸点次级组分,例如焚烧。这种溶剂蒸馏可以避免溶剂料流中高沸点物的浓度太高。

可以在逆流吸附塔中进行吸附,该吸附塔优选装有浮阀塔板和/或双流塔板,并且从上部装入(未蒸发)溶剂。使气态反应产物和任何蒸发的溶剂从下部进入塔内,之后冷却至吸附温度。有利地通过冷却回路实现冷却,即将预热的溶剂从塔中移出,在换热器中冷却,然后在取出位置以上的地方将其送回塔内。除了丙烯酸以外,这些溶剂冷却回路也冷凝低-、高-和中-沸点次级组分以及蒸发的溶剂。一旦反应气流被冷却至吸附温度,就完成了实际吸附过程。吸附反应气体中丙烯酸的残余部分以及一部分低沸点次级组分。

进一步冷却来自步骤(a)的剩余的、未被吸附的反应气体,以通过冷凝除去其低沸点次级组分中的可冷凝部分,特别是水、甲醛和乙酸。下文称这种冷凝物为酸水。余下的气流,下文称作循环气体,主要由氮气、碳氧化物和未转变的反应物组成。优选将一些这种气流送回反应步骤作为稀释气体。

将载有丙烯酸、高-和中-沸点次级组分以及一小部分低沸点次级组分的溶剂流从步骤(b)中使用的塔的底部移出并且在本发明的一个优选设计方案中,进行解吸。有利地在被称为解吸气的物质存在下,在优选装有浮阀塔板和/或双流塔板以及不规则填料或规整填料的塔中进行该操作。所用的解吸气可以是任何惰性气体或惰性气体混合物,但优选使用空气和氮气或循环气体的气体混合物,因为这种混合物在蒸发部分溶剂时出现在步骤

(a)中。解吸过程使用步骤(a)以前移出的部分循环气体从载有低沸点物的溶剂中解吸出大部分低沸点物。因为也将较大量的丙烯酸解吸出来，所以由于经济原因有利地不丢弃该料流(下文称作解吸循环气体)，而是将其再循环，例如再循环至溶剂部分蒸发的阶段或者进入吸附塔。因为解吸气是循环气体的一部分，所以它本身仍旧含有大量低沸点物。如果在解吸气进入塔前将低沸点物从解吸气中除去，就可以提高用于解吸的塔的性能。就工艺工程而言，这有利地以在逆流洗涤塔中使用在下述步骤(c)中处理的溶剂提纯解吸气的方式进行。

随后可以将实际上不含低沸点物且载有丙烯酸的溶剂料流从用于解吸的塔的底部移出。

步骤 c

在工艺步骤(c)中，将丙烯酸和中沸点组分以及低沸点次级组分的最后残余物一起从溶剂中除去。通过蒸馏，原则上使用任何蒸馏塔来实现这种分离。优选使用带有筛板的塔，例如金属制的双流塔板、浮阀塔板或错流筛板。在塔的精馏段中，蒸馏丙烯酸以使其不含溶剂和中沸点次级组分如马来酸酐。为了降低丙烯酸中低沸点物的比例，有利地加长塔的精馏段，而且将丙烯酸从塔中作为侧线馏分而移走。不考虑其纯度，下文把这种丙烯酸称作粗丙烯酸。

然后在部分冷凝以后在塔的顶部将富含低沸点物的料流移出。但是，因为这种料流仍旧含有丙烯酸，因此有利的是不丢弃它，而是将它再循环至吸附步骤(b)。

从塔底将不含低沸点物和实际上不含丙烯酸的溶剂移出，并优选将其大部分送入在其中提纯步骤(b)的解吸气的逆流洗涤塔，以便将低沸点物从解吸气中洗涤出来。之后将实际上不含丙烯酸的溶剂送入吸附塔。

根据本发明，如上所述，向该塔提供至少一个处于塔上段的计量含氧气体的装置。

应理解的是所有的设备，特别是其中提纯含有丙烯酸的料流的塔，以根据本发明的方式通过在其上段计量加入含氧气体进行操作。

在本发明的一个优选实施方案中，用实际上不含丙烯酸的溶剂的少量

子流对可能仍旧含有溶解丙烯酸的酸水进行萃取处理。该酸水萃取从溶剂中萃取出部分丙烯酸，这样就从酸水中回收这部分丙烯酸。同时，酸水从溶剂料流中萃取出极性的中沸点组分，这样就避免了溶剂回路中这些组分的增加。可以进一步浓缩由低沸点物和高沸点物组成的酸水料流。

步骤(c)中获得的粗丙烯酸，每种情况下以粗丙烯酸为基准，优选含有98-99.8重量%，特别是98.5-99.5重量%丙烯酸，以及0.2-2重量%，特别是0.5-1.5%杂质，例如乙酸、醛类和马来酸酐。只要对其纯度的要求不是太高，这种丙烯酸可以任选直接用于酯化反应。

步骤(d):

在步骤(d)中，可以通过蒸馏或结晶，优选通过结合动态结晶和静态结晶的分级结晶进一步提纯步骤(c)获得的粗丙烯酸。这里对蒸馏或者结晶的类型没有特殊限制。

在静态结晶中(例如 US 3 597 164 和 FR 2 668 946)，仅通过自然对流移动液相，而在动态结晶中，通过强制对流移动液相。后者可以通过具有完全流通的设备中的强制流动实现(参见 DE 26 06 364)或者通过在冷却壁上使用喷雾膜或降膜来实现(DT 1 769 123 和 EP 218 545)。

步骤(e):

如果需要，可以用已知的方法酯化由步骤(c)或(d)获得的粗丙烯酸或者冰丙烯酸。

为此，可以使用现有技术已知的酯化方法，例如 DE-A 101 44 490、EP-A 733 617、EP-A 1 081 125、DE-A 196 04 267 或者 DE-A 196 04 253 中描述的方法。在制备和/或处理这种酯的过程中，按照本发明可以将含氧气体计量送入一个或者多个塔的上段，优选送入通过蒸馏提纯酯的塔中。

本发明还提供了一种分离设备，它包括用于蒸馏、精馏和/或分凝的塔，该塔带有分离内件、至少一个在塔顶的冷凝器以及至少两个回收产物料流的装置，该设备还包括连接到处于塔上段的至少一个外进料口(2)的至少一个气体计量装置，该计量装置可以排布成星形、环形或另一种规则形状，它可以包含许多同心环，或者可以排布成线圈状、螺旋状、格子状或者不规则排布。

对于塔、分离内件、回收装置和气体计量装置，以上所述同样适用。

根据本发明优选带有至少一个环形或者同心环形的气体计量装置，更优选带有环形的气体计量装置的分离设备。

上文已经描述了气体计量装置的数量、材料、开口及它们在塔上段的装配。

本发明还提供了该分离设备在制备和/或处理可聚合化合物如苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸、N-乙烯基甲酰胺，优选(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯中的应用。

本发明能够处理可聚合化合物并降低聚合物形成的程度。

如果没有另作说明，ppm 和百分数是指重量百分数和重量 ppm。

实施例

实施例 1:

在直径 3.8m、长 32m 的精馏塔中，蒸馏分离联苯/邻苯二甲酸二甲酯和丙烯酸的混合物。进入塔的原料包含

17 重量%丙烯酸

0.02 重量%水

0.0015 重量%丙烯醛

0.0015 重量%丙烯酸烯丙酯

0.01 重量%糠醛

0.027 重量%乙酸

0.2 重量%苯甲醛

0.003 重量%丙酸

0.032 重量%马来酸酐

58 重量%联苯(二苯醚/联苯)

17.0 重量%邻苯二甲酸二甲酯

3 重量%丙烯酰丙酸。

在精馏塔中将混合物分离成 99.6%丙烯酸、含有 96%丙烯酸的低沸点混合物和含有少于 0.5%丙烯酸的高沸点混合物。所用的分离内件是 46 个双流塔板。塔板间距为 400mm。原料进入塔板 8，且从塔板 40 移出 99.6%

的丙烯酸。塔顶的温度为 80℃，压力为 105 毫巴且回流比为 1.3。塔底温度为 193℃，压力为 230 毫巴。用吩噻嗪稳定塔中的回流，这样从塔中侧线馏分取出点移出的产物含有 250ppm 吩噻嗪。此外，为了达到稳定目的，将 200000 l/h 的空气引入精馏塔的下段。

在塔板 30 至 39 中的每块上装有环形管线。每根环形管线的直径为 25mm，在双流塔板上 50mm 处露出该管线下侧，且每根管线有 200 个直径 5mm 的孔。通过每根环形管线引入 40000 l/h 的空气。这些孔在环形管线的下侧，即使空气沿垂直方向向下鼓泡。

空气从环形管线的出口速率为 2800mm/s。

在 40 天的操作时间里，塔板 30 至 39 上没有聚合物。

对比实施例 1:

进行实施例 1 的程序且停止经过环形管线供给空气。相反将进入精馏塔下段的空气供给增加到 600000 l/h。

30 天操作时间之后，精馏塔在塔板 30 至 39 的区域内含有总共大约 300kg 聚合物。

实施例 2-4

首先向一个装有蛇管冷凝器、气体入口管和热敏元件的 500ml 四颈烧瓶中加入 300 克 99.6% 丙烯酸。在 275ppm 吩噻嗪条件下稳定所用的丙烯酸。另外，16 l/h 氮气和 70ml/h 空气分别经过最初加入的丙烯酸。使最初加入的丙烯酸在 25℃ 下保持 2 小时，随后将四颈烧瓶浸入预热到 80℃ 的加热浴中，将出现浑浊的时间确定为发生聚合的标记。

实施例	孔直径	出口速率	出现浑浊的时间
2	2mm	148.7cm/s	58min
3	1mm	565cm/s	88min
4	0.1mm	56.455cm/s	101min

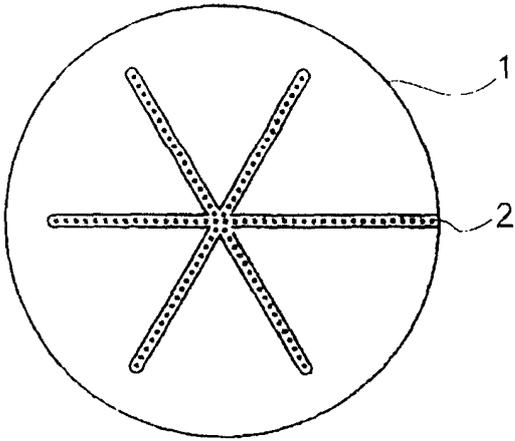


图 1

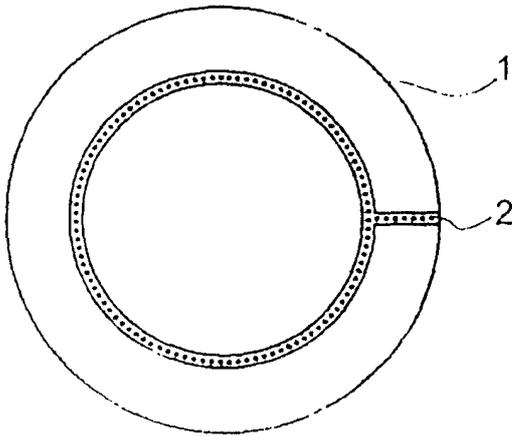


图 2A

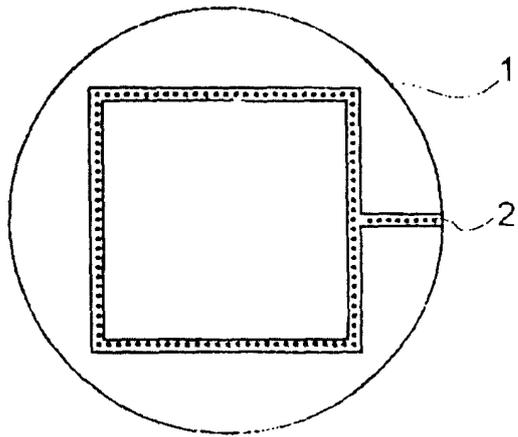


图 2B

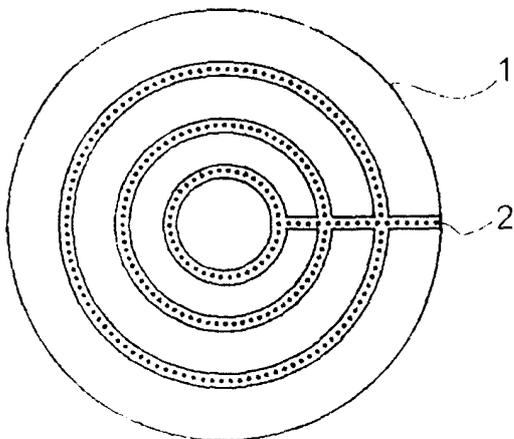


图 3

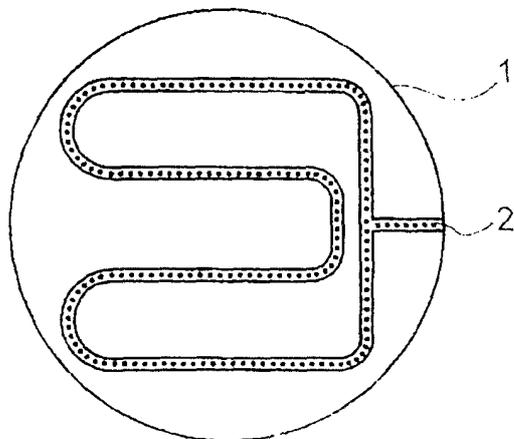


图 4

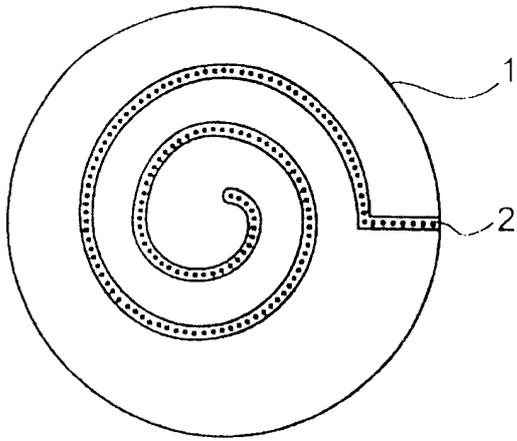


图 5

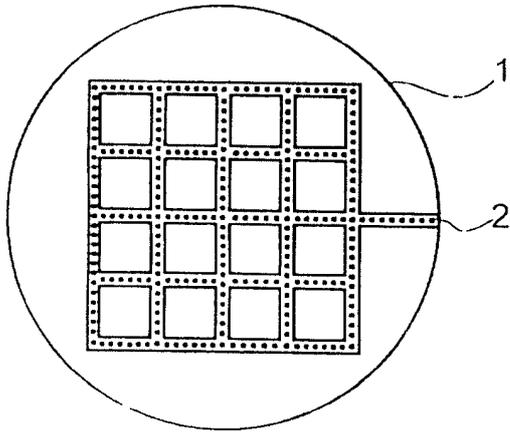


图 6

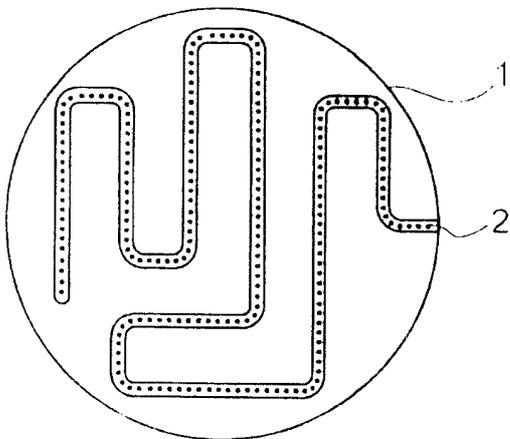


图 7

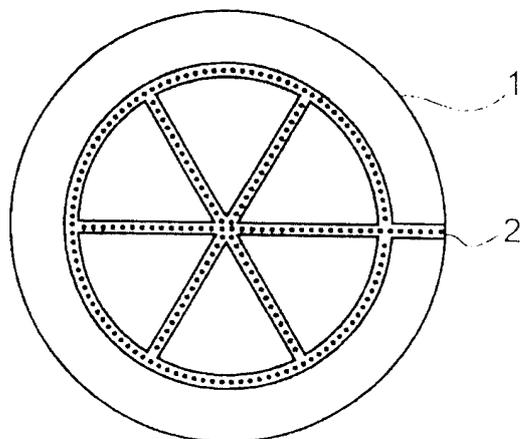


图 8