(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683148 B
(45)授权公告日 2017.11.24

(21)申请号 201480052206.7
(22)申请日 2014.08.27
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683148 A
(43)申请公布日 2016.06.15
(30)优先权数据
13186137.9 2013.09.26 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/068171 2014.08.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/043861 DE 2015.04.02
(73)专利权人 赢创罗姆有限公司
地址 德国达姆施塔特
(72)发明人 S·克里尔 M·格勒姆平
A·黎金 T·巴尔杜弗
R·波格哈德特
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 宓霞
(51)Int.Cl.
C07C 67/39(2006.01)
C07C 69/54(2006.01)
C07C 45/75(2006.01)
C07C 45/82(2006.01)
C07C 47/22(2006.01)
审查员 陈东旭

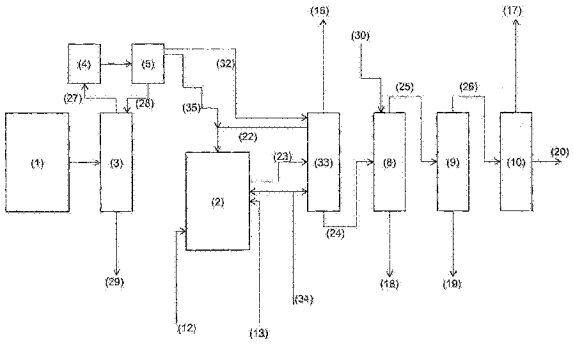
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

甲基丙烯醛的制备方法及其调理/脱水以用于直接氧化酯化

(57)摘要

本发明涉及通过甲基丙烯醛的直接氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯的方法和甲基丙烯醛的制备。在此,这种新型方法的特征在于,与现有技术相比可以通过一系列不同的蒸馏步骤明显提高该方法的收率和效率。



示意的工艺流程图

CN 105683148 B

1.连续制备甲基丙烯酸甲酯的方法,其包括以下步骤:

A)由丙醛和甲醛在胺盐存在下制备甲基丙烯醛,

B)在第一蒸馏塔中通过蒸馏分离液体粗制甲基丙烯醛和随后与水相分离,

C)在第二蒸馏塔中在甲醇存在下蒸馏获自步骤B)的粗制甲基丙烯醛,

D)随后在反应器中在包含金属和/或金属氧化物的含贵金属的多相氧化催化剂存在下,用甲醇和氧气氧化酯化获自步骤C)的甲基丙烯醛,和

E)在蒸馏塔中蒸馏获自步骤D)的产物,其中将包含甲基丙烯醛和甲醇的馏出物再循环到步骤D)的反应器中;

其中步骤C)和E)的蒸馏塔是同一蒸馏塔,步骤C)中的甲醇源自步骤D)的反应器并且与获自步骤D)中的产物一起导入第二蒸馏塔,任选地,将另外的甲醇添加到步骤E)中的第二蒸馏塔中。

2.根据权利要求1的方法,其特征在于将另外的甲醇添加到步骤E)中的第二蒸馏塔中。

3.根据权利要求1或2的方法,其特征在于将来自步骤B)的粗制甲基丙烯醛的子流送入步骤D)的反应器中,且这一子流与从步骤E)的蒸馏塔进入步骤D)的反应器的料流的比率为1:2至1:20。

4.根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在工艺步骤C)或E)中,与塔底物一起除去二甲基丙烯醛,并将比从工艺步骤B)引入工艺步骤C)的料流中的量少的量的二甲基丙烯醛引入工艺步骤D)。

5.根据权利要求1或2的方法,其特征在于用于步骤D)中的氧化酯化反应的多相氧化催化剂包含一种或多种具有<20纳米的平均粒度的超细分布金属,其选自金、钯、钌、铑和银,且步骤D)中的反应在液相中在1至100巴的压力下进行。

6.根据权利要求1或2的方法,其特征在于步骤D)中的转化在液相中在2至50巴的压力和10至200℃的温度下进行。

7.根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在步骤E)的蒸馏塔中,从塔顶分离除去包含甲酸甲酯的低沸物料流并弃置。

8.根据权利要求1或2的方法,其特征在于步骤D)中的氧化酯化反应以1:1至50:1的甲醇:甲基丙烯醛摩尔比进行。

9.根据权利要求1或2的方法,其特征在于将来自步骤E)的第二蒸馏塔的塔底物送往萃取,在其中使用水将料流分离成有机相和水相。

10.根据权利要求1或2的方法,其特征在于将来自步骤E)的第二蒸馏塔的塔底物转移到相分离器中并在那里分离成有机相和水相。

11.根据权利要求9的方法,其特征在于所述有机相在至少一个进一步蒸馏步骤中进一步提纯。

12.根据权利要求10的方法,其特征在于所述有机相在至少一个进一步蒸馏步骤中进一步提纯。

13.根据权利要求1或2的方法,其特征在于送入步骤D)的反应器的来自步骤C)或E)的包含甲醇和甲基丙烯醛的料流包括比来自步骤B)的粗制甲基丙烯醛中的水量少的水量。

14.根据权利要求1或2的方法,其特征在于在相分离器中进行在步骤B)后与水相的分离。

15.根据权利要求1或2的方法，其特征在于工艺步骤A)中的转化在每种情况下基于丙醛计0.1至20摩尔％的仲胺，和0.1至20摩尔％的酸存在下，在100至300℃的温度和5至100巴的压力下进行。

甲基丙烯醛的制备方法及其调理/脱水以用于直接氧化酯化

技术领域

[0001] 本发明涉及通过甲基丙烯醛的直接氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯的方法和甲基丙烯醛的制备。在此，这种新型方法的特征在于，与现有技术相比可以通过一系列不同的蒸馏步骤明显提高该方法的收率和效率。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸甲酯(MMA)大量用于制备聚合物和与其它可聚合化合物的共聚物。此外，甲基丙烯酸甲酯是例如通过MAA与适当的醇的酯化制备的各种基于甲基丙烯酸(MAA)的特种酯的重要结构单元。

[0003] MMA当前主要由氰化氢和丙酮经由作为重要中间体形成的丙酮氰醇(ACH)制备。这种方法的缺点在于获得非常大量的硫酸铵，其后处理与极高成本相关联。使用ACH以外的原材料基础的其它方法已描述在相关专利文献中并且现在已经以生产规模实现。在这方面，如今也使用C4基原材料，如异丁烯或叔丁醇(TBA)作为反应物，它们经几个工艺阶段转化成所需甲基丙烯酸衍生物。

[0004] 通常，在此，在第一阶段中将异丁烯或叔丁醇氧化成甲基丙烯醛，其随后用氧转化成甲基丙烯酸。所得甲基丙烯酸随后用甲醇转化成MMA。尤其在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA,Weinheim,Methacrylic Acid and Derivatives,DOI:10.1002/14356007.a16_441.pub2和在"Trends and Future of Monomer-MMA Technologies",SUMITOMO KAGAKU 2004-II中给出这种方法的进一步细节。

[0005] 在这种制备方法的一种改良中，也可以由乙烯代替C4结构单元如异丁烯为原料，其首先与合成气反应产生丙醛，随后与甲醛反应产生甲基丙烯醛。所得甲基丙烯醛经多相催化剂(Kontakt)在气相中用空气氧化以产生甲基丙烯酸并用甲醇酯化以产生MMA(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA,Weinheim,Methacrylic Acid and Derivatives,DOI:10.1002/14356007.a16_441.pub2"Methacrylic Acid from Ethylene")。

[0006] 在另一方法中，通过异丁烯或TBA经多相催化剂在气相中用空气氧的氧化以产生甲基丙烯醛和随后使用甲醇将甲基丙烯醛的氧化酯化反应获得MMA。ASAHI开发的这种方法尤其描述在公开文本US 5,969,178和US 7,012,039中。

[0007] 所有上述方法的问题尤其进一步还有相对不令人满意的收率、在氧化步骤中的高损失和因此，一般地，相伴的副产物形成(例如CO_2)，这导致需要复杂的工艺步骤分离产物。因此，所有由异丁烯或等效的C4基原材料，如TBA或甲基叔丁基醚(MTBE)出发借助多相催化剂体系在气相氧化中进行的方法实现低于90％的收率。相关文献描述了由异丁烯开始的甲基丙烯醛制备的收率低于85％(例如Ullmann's Encyclopedia中的表5，见上文)。

[0008] 此外，专利申请CN 101074192描述了制备MMA的方法，其中最初由丙醛和甲醛在40至45℃的温度和30至100分钟的反应时间下形成甲基丙烯醛，其随后用甲醇氧化成MMA。

Yuchao Li等人在"Synthesis of methacrolein by condensation of propionaldehyde with formaldehyde",Advance Materials Research第396-398卷(2012),第1094-1097页中也提出类似的方法。这一出版物明确反对在升高的温度或超压下操作。这种方法的缺点是对用于催化该反应的酸和胺的高需求量。由此产生大量废物,因为胺在所提及的条件下以显著比例受到破坏。使催化剂失活的副反应之一是Eschweiler-Clarke反应,其导致形成不再能够催化曼尼希反应的甲基化叔胺(US 4,408,079,第2栏,第15行及其后续行)。例如,由二甲胺变成三甲胺。为解决这些问题,申请号为13002076.1的欧洲专利申请提出在相对较高的压力下进行第一阶段的曼尼希反应和在第二阶段中使用含贵金属的催化剂。

[0009] 但是,在第一阶段中用于甲基丙烯醛合成的曼尼希反应和在第二阶段中使用甲醇的后续氧化酯化的直接组合的另一极大缺点在于,由于该粗制甲基丙烯醛的提高的水含量导致,在第二阶段中作为副产物形成越来越多的甲基丙烯酸。这种甲基丙烯酸必须用相对较大量的碱性辅助剂,例如NaOH,部分或完全中和,以使MMA目标产物可以以高选择性制备且所用催化剂具有长使用寿命。因此,生成的废物量及其处置中涉及的成本和不便性提高。从由此中和的混合物中回收游离MAA或有价值的转化产物(MMA)又需要使用酸并导致废物形成增加。这种甲基丙烯酸不仅必须以昂贵和不便的方式除去并因此具有降低收率的效果,还对第二阶段中使用的催化剂有害。这导致更频繁的停工和总体上更高的原料消耗。JP 2003-192632描述了水含量与甲基丙烯酸的形成之间的联系。但是,仅指出在用于氧化酯化前应降低甲基丙烯醛的水含量。

[0010] 对于较不优选的现有技术方法(其中在第一阶段中,根据公开文本US 5,969,178和US 7,012,039,在气相中将异丁烯或叔丁醇转化成甲基丙烯醛),同样存在与水含量和甲基丙烯酸形成有关的问题。因此,US 5,969,178和US 7,012,039教导,在可将产物转移到氧化酯化装置中之前,来自第一阶段的甲基丙烯醛必须在非常昂贵和不便的多阶段法中提纯并尤其必须以昂贵和不便的方式脱水。

[0011] 曼尼希反应和用甲醇氧化酯化的直接组合的另一缺点是,原材料和副产物,其从第一阶段转移到第二阶段的氧化酯化中,并在其中对时空收率和/或催化剂使用寿命和/或甲醇消耗具有不良影响。除已论述的水外,这些原材料或副产物尤其还涉及二聚甲基丙烯醛和甲醛及其转化产物,尤其是低聚物和聚合物。

[0012] 在催化剂的有限能力下,二聚甲基丙烯醛与甲醇的直接氧化酯化与单体甲基丙烯醛的相同反应竞争并因此降低主反应的时空收率。因为二聚甲基丙烯醛在氧化酯化中优先于单体甲基丙烯醛而转化,这尤其具有重大意义。

[0013] 在经由曼尼希缩合制备甲基丙烯醛中用作反应物的甲醛及其转化产物(尤其是低聚物和聚合物)在甲基丙烯醛的直接氧化酯化中同样造成许多问题。甲醛本身具有还原作用,这可能对氧化酯化中所用的催化剂造成破坏并因此缩短催化剂使用寿命。此外,在氧化条件下可能形成甲酸,其同样对催化剂有害。甲醛已知可逆地形成一系列低聚物和聚合物(例如低聚甲醛)。来自甲醛的此类低聚物和聚合物的羟端基在氧化酯化的过程中与甲基丙烯醛反应,这可能导致产生随后稳定并且不可溶的聚合物。这表现为反应溶液的混浊并在催化剂床中观察到固体沉积物,这又可能导致装置的堵塞和催化剂使用寿命的降低。

发明内容

[0014] 问题

[0015] 考虑到现有技术，本发明要解决的问题因此是提供不具有传统方法的缺点的用于制备MMA的技术上改进的方法。

[0016] 更特别地，应可以实现其中与现有技术相比提高收率和装置占用时间的在多阶段法中由丙醛和甲醛制备MMA。

[0017] 更特别地，为此应减少在甲基丙烯醛与甲醇的直接氧化酯化以产生MMA的过程中的甲基丙烯酸形成并因此减少用于调节pH值的辅助碱的消耗。

[0018] 更特别地，本发明要解决的问题是减少通过甲基丙烯醛合成的副产物，例如二聚甲基丙烯醛的氧化酯化导致的甲醇消耗。

[0019] 本发明要解决的另一问题是降低甲醛及其转化产物对甲基丙烯醛的直接氧化酯化的不良影响。

[0020] 此外，应可通过对现有的现有技术装置的非常简单价廉的改造实现该方法的改进，并在这些装置的运行中仅造成低维护成本。

[0021] 本发明要解决的另一问题是通过该方法制成的MMA和由其制成的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有特别低的着色。

[0022] 从下列说明书和权利要求书的整体关联中可看出没有明确提到的其它目的。

[0023] 解决方案

[0024] 通过一种制备MMA的新型方法解决了这些问题，所述方法包括下列步骤：

[0025] A)由丙醛和甲醛在胺盐存在下制备甲基丙烯醛，

[0026] B)在第一蒸馏塔中通过蒸馏分离粗制甲基丙烯醛和随后与水相分离，

[0027] C)在第二蒸馏塔中在甲醇存在下蒸馏获自步骤B)的粗制甲基丙烯醛，

[0028] D)随后在反应器中，在包含金属和/或金属氧化物的含贵金属的多相氧化催化剂存在下，用甲醇和氧气氧化酯化获自步骤C)的甲基丙烯醛和

[0029] E)在蒸馏塔中蒸馏获自步骤D)的产物，其中将包含甲基丙烯醛和甲醇的馏出物再循环到步骤D)的反应器中。

[0030] 在此，尤其是步骤C)与现有技术相比是新的。根据本发明可以令人惊讶地通过步骤B)和D)之间的附加蒸馏成功降低工艺步骤D)中的甲基丙烯酸含量。在此，减少工艺步骤D)中的甲基丙烯酸形成。由此，可以另外令人惊讶地成功改进步骤D)中的催化剂寿命和因此改进装置占用时间，而没有停机用于维护操作，尤其是用于催化剂再生。此外，可以令人惊讶地与现有技术相比额外提高工艺收率和降低辅助碱，例如氢氧化钠的消耗。

[0031] 在这方面尤其令人惊讶的是，尤其可通过在步骤C)中在甲醇存在下的蒸馏提高MMA的总收率。

[0032] 在本发明的一个特别优选的实施方案中，步骤C)和E)中所用的蒸馏塔是相同蒸馏塔。因此非常令人惊讶地，借助本发明的这一实施方案，可以借助仅非常小的改造，尤其借助由丙醛和甲醛经由曼尼希反应和随后用甲醇的直接氧化酯化制备MMA的现有装置中的管道的改造实现该新方法。

[0033] 更优选地，在这一实施方案中，步骤C)中的甲醇源自步骤D)的反应器。在这种情况下，这种甲醇与来自步骤D)中的氧化酯化的产物一起导入步骤E)-和因此步骤C)的蒸馏塔。任选地，代替或附加于向步骤D)的反应器中的甲醇导入，在此可以将另外的甲醇添加到这

种第二蒸馏塔中。

[0034] 更优选地，本发明的步骤A)至E)在连续法中进行。

[0035] 通过本发明的方法，以无法预料的方式成功提供不具有传统方法的缺点的制备MMA的方法。更特别地，可以以相对较低的能量需求获得MMA。此外，与现有技术相比，可以以更环保的方式进行该方法，其中所得废物量更少且原子经济性明显提高。

[0036] 本发明方法的另一巨大优点在于，在甲基丙烯醛合成中作为副产物形成的二聚甲基丙烯醛不必须已经在工艺步骤B)内或直接在工艺步骤B)之前以额外的成本和不便性除去，而是在本发明方法的优选变体中在本来已存在的工艺步骤C)中除去。这是因为，如果这种副产物进入工艺步骤D)的反应器，则其在甲醇的消耗下转化成相应的甲酯副产物。因此通过本发明的方法可以令人惊讶地另外降低甲醇用量。

[0037] 还已经令人惊讶地发现，根据本发明制成的MMA和由其制成的聚合物具有比借助曼尼希反应和氧化酯化的组合制成的现有技术产物低的色值。

[0038] 步骤C)和E)

[0039] 在步骤C)的蒸馏中，将来自步骤B)的含有粗制甲基丙烯醛的有机相直接引入第二蒸馏塔，优选引入其中部。如上解释，这种第二蒸馏塔优选是与来自步骤D)的产物在步骤E)中转移入的相同的蒸馏塔。在这个塔中，在直接导入该塔或在优选实施方案中从步骤D)供入并任选通过其他供料线路补充的甲醇存在下实施蒸馏。

[0040] 在这种蒸馏中，获得至少两种馏分。馏出物在此含有甲醇和甲基丙烯醛的共沸混合物。将这种馏出物导入步骤D)的反应器。在步骤E)中来自该塔的塔底物主要含有MMA和甲醇、在步骤B)中的蒸馏后可能仍留在粗制甲基丙烯醛中的水、以及其它较高沸点成分，例如二聚甲基丙烯醛。此外，在步骤C)或E)中来自该塔的塔底物还含有甲醛及其转化产物。甲醛的转化产物尤其可以是甲醛水合物(甲二醇)以及甲醛的低聚物和聚合物。

[0041] 在步骤C)和E)在同一塔中进行的优选实施方案中，任选可以将来自步骤B)，尤其来自相分离器的粗制甲基丙烯醛的子流直接送入步骤D)的反应器中或送入由步骤E)的塔供入步骤D)的反应器的甲基丙烯醛和甲醇的共沸混合物的供料线路中。这种实施方案尤其适用于实现步骤D)中的更高甲基丙烯醛浓度。虽然由此方式另外将少量水和二聚甲基丙烯醛导入该反应器。但是，即使使用这种实施方案，也减少甲基丙烯酸的形成和甲醇的消耗。一般而言，在此，来自步骤B)的料流中的甲基丙烯醛量与来自步骤B)和E)的甲基丙烯醛量的总和的比率小于0.7，优选小于0.5，更优选小于0.3，最优选小于0.1。

[0042] 在步骤C)和E)使用不同的塔的实施方案中，同样可以将来自工艺步骤B)的子流直接导入步骤D)的反应器。

[0043] 优选地，在步骤C)或E)中还从蒸馏塔中取出第三馏分。这种第三馏分是从塔C)或E)的顶部分离出并弃置的低沸物料流。在工艺步骤E)中，这种低沸物料流含有例如甲酸甲酯。此外，来自塔C的低沸物料流可含有少量甲缩醛—甲醛的二甲缩醛。为了分离第一馏分(在上文段落中被称作馏出物)，优选在该塔的上1/3作为侧流而非在塔顶取出这种第一馏分，而低沸物料流直接以气体形式或冷凝形式在塔顶移走并例如送往焚烧。

[0044] 来自工艺步骤E)的特别包含MMA和甲醇的塔底物在第一备选方案中送去萃取。在这一萃取装置中，在供入水的同时，将该塔底物流分离成有机相和水相。移走水相并例如送往热力氧化炉(thermal oxidizer)中的焚烧或送往另一种类型的废水后处理。

[0045] 本发明方法的另一优点另外在于，在工艺步骤C)或E)中，在工艺步骤A)中不可避免地形成并作为两个甲基丙烯醛分子的Diels-Alder反应的产物的二聚甲基丙烯醛在其进入工艺步骤D)中的氧化酯化的反应空间之前被除去。在工艺步骤D)中，这种二聚甲基丙烯醛如在由现有技术已知的方法中会转化成相应的甲酯。通过本发明的方法，尤其可以降低整个工艺的甲醇消耗，因为在工艺步骤D)中在较小程度上酯化或没有酯化二聚甲基丙烯醛。此外，在有限的催化剂能力下，二聚甲基丙烯醛会与单体甲基丙烯醛的氧化酯化竞争并因此额外降低时空收率。因为二聚甲基丙烯醛在氧化酯化中优先于单体甲基丙烯醛转化，这尤其具有重大意义。

[0046] 此外，在工艺步骤D)中，由二聚甲基丙烯醛还会形成相应的酸。类似于甲基丙烯酸，这种酸对催化剂使用寿命具有不良影响，因此必须如对甲基丙烯酸所述的那样用辅助碱中和。此外，这种酸或其盐留在工艺步骤E)的塔底物中并在该方法的稍后流程中，例如在蒸馏塔中造成沉积物。通过本发明的方法另外防止了这一问题。

[0047] 本申请中被称作二聚甲基丙烯醛或同义地被称作二甲基丙烯醛的化合物是2,5-二甲基-3,4-二氢-2H-吡喃-2-甲醛。

[0048] 根据本发明几乎不形成或不形成的二甲基丙烯醛的甲酯在现有技术方法中是很大问题。由于共沸物的形成和水溶性差，这种甲酯被夹带到用于MMA提纯的塔中。在这些塔中存在的条件下，部分地发生逆Diels-Alder反应，其中除一当量的MMA外还形成一当量的甲基丙烯醛，其现在是干扰性的。这种聚合活性的甲基丙烯醛可在那里进入副反应，其又导致形成低聚物成分和最终产物的降低的纯度。后者尤其可导致最终产物中的色值升高。此外，甚至少量存在于最终产物中的甲基丙烯醛在毒性和一般产物性质方面也成问题。

[0049] 本发明的另一优点在于，在工艺步骤C)或E)中，也分离除去来自工艺步骤A)和B)的甲醛残留物，因此不将其转移到工艺步骤D)中。在各塔的塔底以甲二醇的形式和/或以甲醛的低聚物和聚合物的形式进行该分离除去过程。甲醛在工艺步骤D)中同样会造成许多问题。

[0050] 甲醛本身具有还原作用，这可能会对氧化酯化中所用的催化剂造成破坏并因此缩短催化剂使用寿命。此外，在氧化条件下可形成甲酸，其同样对催化剂有害。甲醛已知可逆地形成一系列低聚物和聚合物(低聚甲醛)。来自甲醛的此类低聚物和聚合物的羟端基在甲基丙烯醛的氧化酯化的过程中被转化，这导致产生随后稳定并且大多数情况下不可溶的聚合物。这些聚合物又可能导致装置的堵塞和催化剂使用寿命的降低。

[0051] 在步骤C)和E)的塔不相同的一个实施方案中，来自步骤C)的塔底物优选作为废水弃置。但是，这种塔底物也可以另选完全或部分送入步骤B)的塔或送入步骤A)的反应器。

[0052] 例如在JP2006-225401中描述了步骤E)的塔的运行，仅向其中供入来自步骤D)的反应混合物而不供入来自步骤B)的粗制甲基丙烯醛。在此还描述了，将反应混合物供入该塔的中部是有利的。根据此教导，根据本发明相应地优选将步骤D)的反应混合物和在优选实施方案中步骤B)的粗制甲基丙烯醛都送入步骤E)的塔的中部。在步骤C)和E)使用两个分开的塔的备选实施方案中，相应地优选各自送入塔的中部。

[0053] 在第二备选方案中，无论本发明的实施方案的其余部分如何，将来自工艺步骤E)的蒸馏塔的塔底物转移到相分离器中。引入的含MMA的塔底物在那里分离成有机相和水相。这一备选方案是特别在塔底物的水含量相对较高的情况下的适合选项。

[0054] 获自这些备选方案的有机相可为了用于MMA的进一步后处理而送入另外一个至四个串联蒸馏塔。在这种情况下，例如，可以交替地首先作为各个塔的馏出物然后作为塔底物获得含MMA的相。由此，可以从MMA中几乎完全除去高沸点和低沸点杂质两者。

[0055] 根据本发明优选地，送入步骤D)的反应器的来自步骤C)或E)的料流(在上文被称作第二蒸馏塔的馏出物)除甲醇和甲基丙烯醛外还包含比来自步骤B)的粗制甲基丙烯醛中的水量少的水量。

[0056] 更优选地，从步骤C)或E)排出到步骤D)的侧流具有小于0.5重量%，更优选小于0.1重量%，尤其优选小于500ppm的水含量。

[0057] 在本发明中，对所用蒸馏塔的设计类型没有特别限制。可以使用任何所需类型的传统蒸馏塔、板式塔或填料塔。

[0058] 但是，由于在步骤C)或E)中引入蒸馏塔的粗制甲基丙烯醛是易聚合化合物，所以优选使用具有不被聚合产物填塞和/或可容易除去聚合产物的结构的蒸馏釜。蒸馏塔的具体实例包括配有筛板、阶梯式塔板、涡轮栅格板、波纹板等的板式塔，和以规则方式(例如来自Sulzer的Mellapak)或以不规则方式(例如来自Raschig的Raschig Superring)被填充材料填充的填料塔。

[0059] 在本发明的方法中，蒸馏塔中的合适蒸馏温度随蒸馏压力、蒸馏塔中的液体的组成、蒸馏塔中的塔板数等而变化。但是，为了将上述聚合产物的形成和高沸点化合物的形成(这构成甲基丙烯醛或MMA的收率损失)限制至最低限度，优选的是蒸馏温度尽可能低。但是，如果所选蒸馏温度太低，则可能出现缺点。这些缺点包括例如所选蒸馏压力也必须低。因此，可能必须使用尺寸不利的蒸馏塔。此外，可能需要在蒸馏塔的最上部使用冷却剂以使气相冷凝。蒸馏温度或该塔中的液体温度优选为20至100℃，更优选40至85℃。由这一温度得到蒸馏压力。

[0060] 除非明确地另行指明，本文中的所有细节既适用于在步骤C)和E)中存在分开的蒸馏塔的实施方案，又适用于步骤C)和E)的蒸馏塔是相同装置的实施方案。

[0061] 此外，应该指出，术语“蒸馏塔”、“蒸馏柱”和“塔”在本文中同义使用。

[0062] 步骤A)和B)

[0063] 本发明的方法在工艺步骤A)中包括通过丙醛与甲醛经由羟醛缩合或曼尼希缩合的反应制备甲基丙烯醛。甲醛在此可以例如以福尔马林的形式使用。适合此用途的方法是本领域技术人员已知的并且是相应综述文章，例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA,Weinheim,Acrolein and Methacrolein,DOI:10.1002/14356007.a01_149.pub2中的主题。更特别地，还应参考这种步骤A)的特别优选的实施形式，如申请号13002076.1的欧洲专利申请中描述的那种。

[0064] 优选地，工艺步骤A)中的反应在0.1至20摩尔%的有机碱，优选仲胺，和0.1至20摩尔%的酸(在每种情况下基于丙醛计)存在下，在100至300℃的温度和5至100巴的压力下进行。

[0065] 在由丙醛和甲醛制备甲基丙烯醛中，在步骤B)中将反应混合物供入塔并在那里汽提，优选用水蒸气汽提。甲基丙烯醛与水一起从塔顶离开该塔。将该混合物冷凝并优选借助相分离器，尤其是相分离容器，分离成上相和下相。上相含有甲基丙烯醛、残留物甲醛、丙醛和二甲基丙烯醛副产物，并进一步送入步骤C)中的蒸馏和随后进一步送入步骤D)中的氧化

酯化以产生MMA。下相主要由水构成。其可优选至少部分再循环回该塔以除去仍溶解在其中的甲基丙烯醛。

[0066] 一般而言，在蒸馏塔和相分离器之间还存在冷凝器。

[0067] 来自步骤B)的粗制甲基丙烯醛的水含量可随温度而变化。优选相应地将甲醛与丙醛反应后获得的反应混合物冷却至出现甲基丙烯醛相中的水含量的温度。优选将相分离器中的温度设定为0至50℃，优选5至30℃，更优选10至25℃。

[0068] 可以与反应中形成的水和来自所用甲醛溶液的水一起在塔底取出催化剂水溶液。关于进一步加工，如果使用极少量的胺和/或酸并因此不再值得再循环该催化剂，则可以弃置塔底液。

[0069] 但是，在塔底输出物中的胺和/或酸浓度较大的情况下，也可以通过蒸馏部分除去水并将剩余催化剂溶液再循环回反应器。也可以将塔底输出物分成两个子流以使一个子流恰好携带在该反应中形成和随原材料引入的水量。然后排出这一子流并将剩余部分再循环到反应器中。水性甲醛和丙醛也可以分开预热并供入反应器。也可以借助一个或多个膜分离级从塔底输出物中分离水。

[0070] 步骤D)

[0071] 根据本发明，在步骤A)中获得并在步骤B)和C)中后处理的甲基丙烯醛在步骤D)中的直接氧化酯化反应中转化成MMA。在本发明中，直接氧化酯化反应被理解为是指在甲醇和氧化剂，优选氧气存在下，将甲基丙烯醛直接转化成MMA的方法，即不形成大量甲基丙烯酸。更特别地，还应参考这种步骤D)的特别优选的实施形式，如申请号13002076.1的欧洲专利申请中描述的那种。

[0072] 在步骤D)中的氧化酯化反应中，优选使用包含一种或多种具有<20纳米的平均粒度的超细分布金属的多相氧化催化剂。这些金属优选是金、钯、钌、铑或银或它们的混合物。步骤D)中的反应更优选在液相中在1至100巴，优选2至50巴的压力下进行。优选地，步骤D)中的反应温度在10至200℃的范围内。

[0073] 步骤D)中的氧化酯化反应优选以1:1至50:1的甲醇:甲基丙烯醛摩尔比进行。

[0074] 根据本发明，在步骤D)中的氧化酯化反应中由甲基丙烯醛形成不多于2重量%，优选不多于1重量%，更优选不多于0.5重量%的游离甲基丙烯酸，其用碱性辅助剂，例如氢氧化钠，部分或完全中和。

[0075] 用于步骤D)中的氧化酯化的稳态存在的反应混合物的水含量优选不大于5.0重量%。在此，这种水的大部分是在步骤D)中的氧化酯化中形成的那些。

[0076] 通过在上述条件下的氧化酯化获得含有MMA作为主要反应产物的反应混合物。除MMA外，所得反应混合物还含有未转化的甲基丙烯醛和未转化的甲醇和在反应中形成的水和可能情况下提到的量的甲基丙烯酸作为副产物。该反应混合物还可含有其它组分和副产物，其包括极少量的二聚甲基丙烯醛、其甲酯等。

[0077] 由于这些成分的可聚合性，优选将一种或多种阻聚剂添加到该工艺中，尤其添加到工艺步骤C)和/或E)中的蒸馏塔中。阻聚剂，例如氢醌、氢醌醚如氢醌单甲醚或二-叔丁基邻苯二酚、吩噻嗪、N,N'-(二苯基)-对苯二胺、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基、对苯二胺、亚甲基蓝或空间位阻酚，在本领域中是公知的。这些化合物可以独自使用或以混合物的形式使用并通常可购得。稳定剂的作用通常在于，它们充当在聚合中形成的自由基的自由

基清除剂。关于进一步细节，参考常用专业文献，尤其参考Römpp-Lexikon Chemie；编辑：J.Falbe，M.Regitz；Stuttgart，New York；第10版(1996)；关键词“Antioxidantien”[抗氧化剂]和其中引用的参考文献。

[0078] 附图标记列表

[0079] 图1以示意性形式显示在步骤C)和E)使用分开的蒸馏塔的实施方案中用于实施本发明的方法的最重要的装置组成部分。

[0080] (1)用于步骤A)的反应器

[0081] (2)用于步骤D)的反应器

[0082] (3)用于步骤B)的蒸馏塔

[0083] (4)蒸馏塔(3)的冷凝器

[0084] (5)来自步骤B)的相分离器

[0085] (6)来自步骤C)的蒸馏塔

[0086] (7)来自步骤E)的蒸馏塔

[0087] (8)水相和有机相的分离(任选)

[0088] (9)高沸点成分的分离除去(任选)

[0089] (10)低沸点成分的分离除去

[0090] (11)甲醇供料；视需要送入蒸馏塔(6)和/或送入反应器(2)；任选还有稳定剂溶液供料

[0091] (12)空气或氧气供料

[0092] (13)其它工艺物质，例如辅助碱等的供料

[0093] (14)废水，任选全部或部分再循环到(1)、(3)或(5)中

[0094] (15)任选的废气

[0095] (16)废气

[0096] (17)废气

[0097] (18)废水

[0098] (19)高沸点废物

[0099] (20)预纯化的MMA，用于任选进一步提纯，例如通过进一步蒸馏

[0100] (21)含有甲基丙烯醛和甲醇的混合物的来自(6)(阶段C))的馏出物供料到(2)中

[0101] (22)含有甲基丙烯醛和甲醇的混合物的来自(7)(阶段E))的馏出物供料到(2)中

[0102] (23)来自(2)(阶段D))的反应混合物供料到(7)(用于阶段E))中

[0103] (24)来自阶段E)(7)的含MMA的塔底物进入分离阶段(8)的线路

[0104] (25)来自(8)的有机相进入蒸馏塔(9)的线路

[0105] (26)来自(9)的馏出物进入蒸馏塔(10)的线路

[0106] (27)来自(3)的蒸气进入冷凝器(4)的线路

[0107] (28)来自(4)的冷凝物进入相分离器(5)的线路

[0108] (29)废水，任选全部或部分再循环到(1)中

[0109] (30)任选地将水或酸的水溶液供料到(8)中

[0110] (31)来自步骤B)的相分离器(5)的有机相供料到步骤C)的蒸馏塔(6)中

[0111] 图2以示意性形式显示在步骤C)和E)使用共同蒸馏塔的优选实施方案中用于实施

本发明的方法的最重要的装置组成部分。

[0112] (1)用于步骤A)的反应器

[0113] (2)用于步骤D)的反应器

[0114] (3)用于步骤B)的蒸馏塔

[0115] (4)蒸馏塔(3)的冷凝器

[0116] (5)来自步骤B)的相分离器

[0117] (8)水相和有机相的分离(任选)

[0118] (9)高沸点成分的分离除去(任选)

[0119] (10)低沸点成分的分离除去

[0120] (12)空气或氧气供料

[0121] (13)其它工艺物质,例如辅助碱等的供料

[0122] (16)废气

[0123] (17)废气

[0124] (18)废水

[0125] (19)高沸点废物

[0126] (20)预纯化的MMA,用于任选进一步提纯,例如通过进一步蒸馏

[0127] (22)含有甲基丙烯醛和甲醇的混合物的来自(33)(阶段E))的馏出物供料到(2)中

[0128] (23)来自(2)(阶段D))的反应混合物供料到(33)(用于阶段E))中

[0129] (24)来自阶段E)(33)的含MMA的塔底物进入分离阶段(8)的线路

[0130] (25)来自(8)的有机相进入蒸馏塔(9)的线路

[0131] (26)来自(9)的馏出物进入蒸馏塔(10)的线路

[0132] (27)来自(3)的蒸气进入冷凝器(4)的线路

[0133] (28)来自(4)的冷凝物进入相分离器(5)的线路

[0134] (29)废水,任选全部或部分再循环到(1)中

[0135] (30)任选地将水或酸的水溶液供料到(8)中

[0136] (32)来自步骤B)的相分离器(5)的有机相供料到步骤C)的蒸馏塔(33)中

[0137] (33)用于步骤C)和E)的蒸馏塔

[0138] (34)甲醇供料;视需要送入蒸馏塔(33)和/或送入反应器(2);任选还有稳定剂溶液供料

[0139] (35)来自相分离器(5)的子流进入反应器(2)的任选线路

[0140] 关于附图,应该指出,在用于实施本发明方法的装置中可另外存在本领域技术人员已知的其它组件。例如,详述的各塔一般都具有冷凝器。在附图中,仅对用于实施工艺步骤B)的第一塔(3)显示相应的冷凝器(4)。

[0141] 还应指出,在附图中没有考虑每一优选实施方案。例如,对于工艺步骤C)和E)使用分开的塔(6)和(7)的根据图1的实施方案,也可以具有用于将来自相分离器(5)的子流送入反应器(2)的任选线路(35),即使这一线路(35)在图1中没有考虑。

[0142] 供料位置并非指示其实际位置,而是仅指示该供料导入哪个装置。

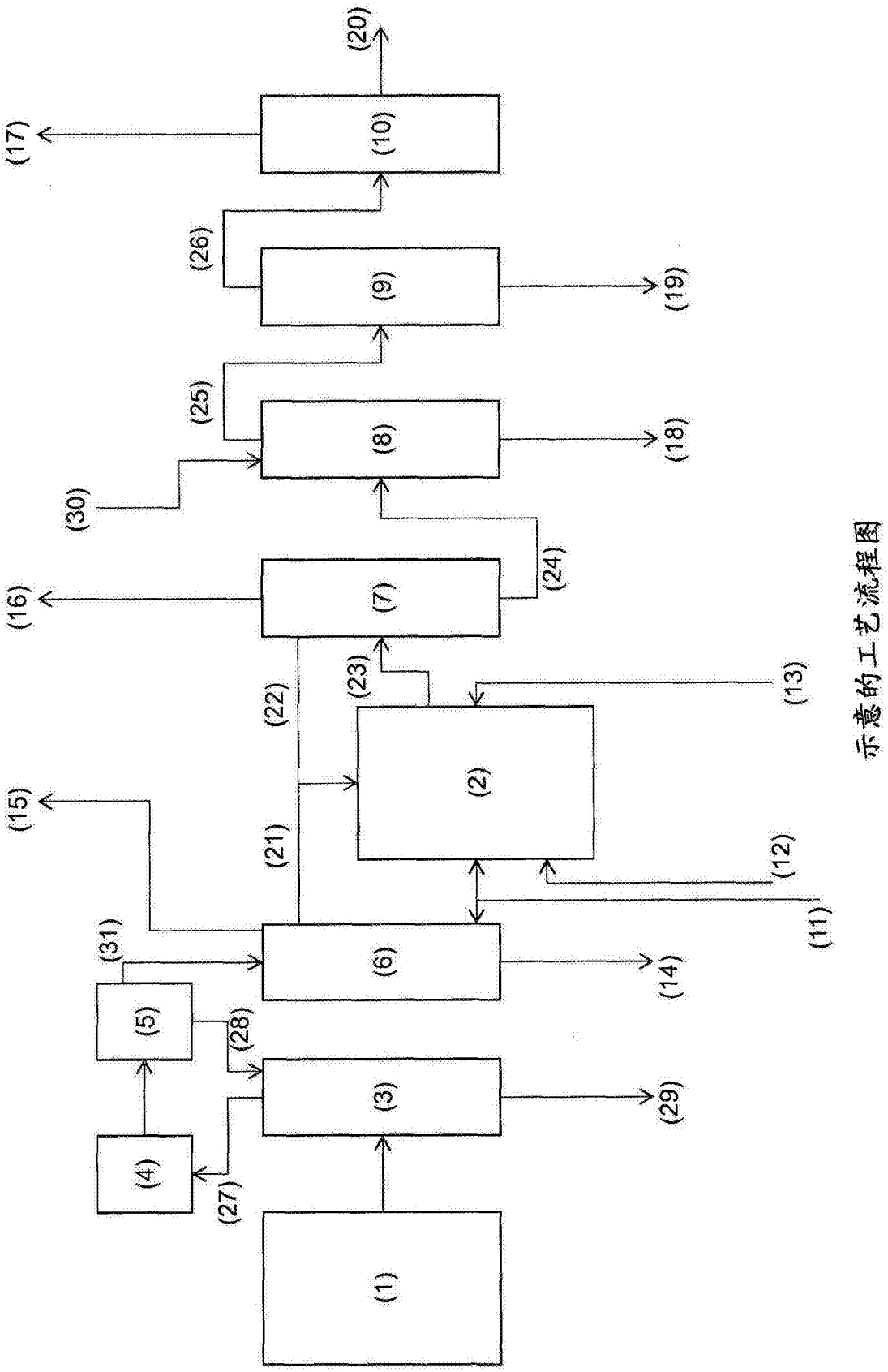
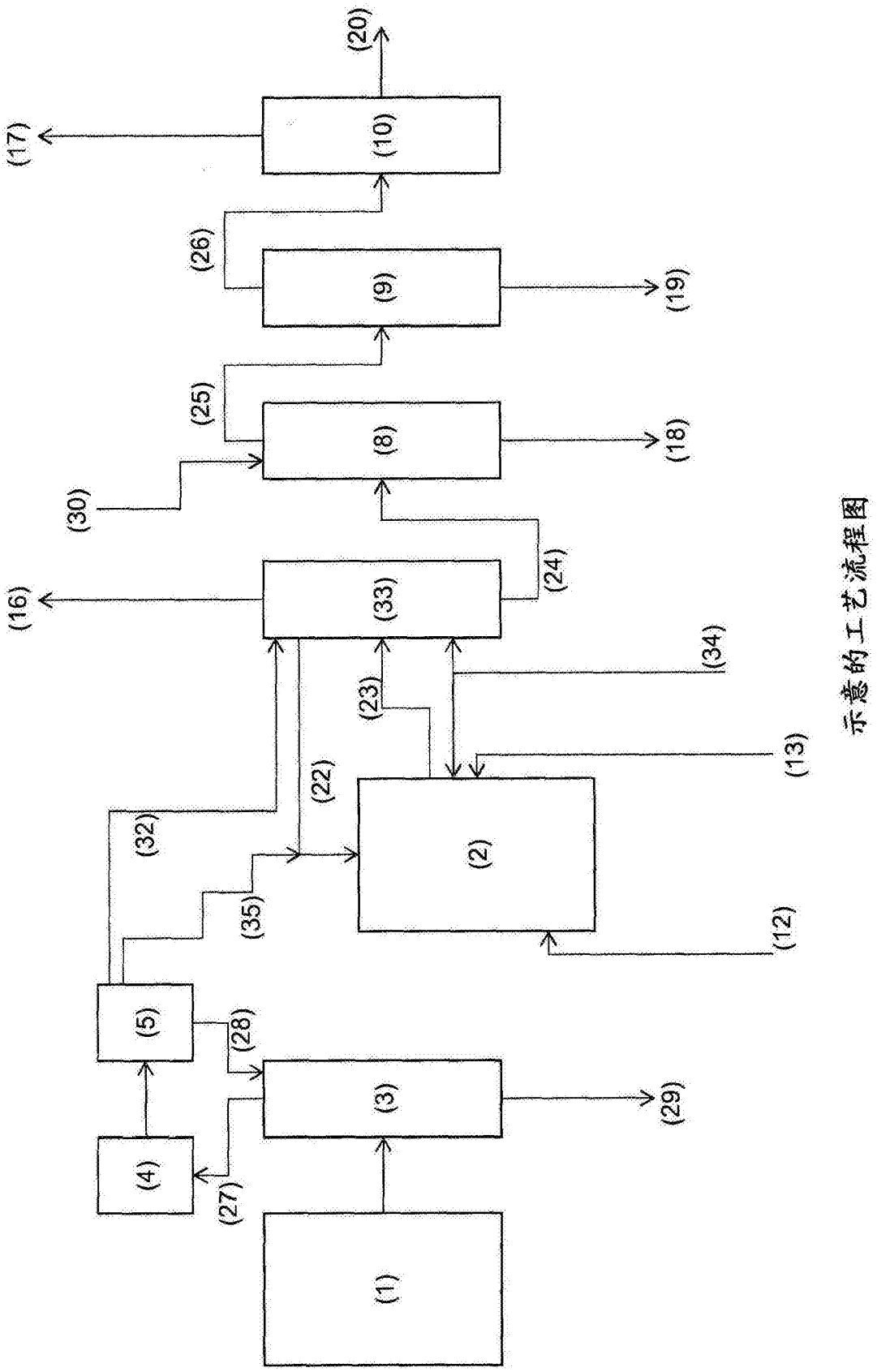

(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
(9)
(10)
(11)
(12)
(13)
(14)
(15)
(16)
(17)
(18)
(19)
(20)
(21)
(22)
(23)
(24)
(25)
(26)
(27)
(28)
(29)
(30)
(31)
示意的工艺流程图

图1



示意的工艺流程图

图2