



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108137474 B

(45) 授权公告日 2021.09.17

(21) 申请号 201680053437.9

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

(22) 申请日 2016.09.09

有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 宏霞

申请公布号 CN 108137474 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2018.06.08

C07C 67/39 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 57/04 (2006.01)

15185441.1 2015.09.16 EP

C07C 67/44 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 51/09 (2006.01)

2018.03.15

C07C 69/54 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2016/071241 2016.09.09

WO 2014170223 A1, 2014.10.23

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103562171 A, 2014.02.05

W02017/046001 DE 2017.03.23

EP 0092097 A1, 1983.10.26

(73) 专利权人 罗姆化学有限责任公司

US 8350081 B2, 2013.01.08

地址 德国达姆施塔特

CN 103254091 A, 2013.08.21

(72) 发明人 S·克里尔 M·格勒姆平

CN 1485133 A, 2004.03.31

A·利金

审查员 万蜜

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

从基于甲基丙烯醛的甲基丙烯酸烷基酯合成甲基丙烯酸

(57) 摘要

本发明涉及基于甲基丙烯醛的制备甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)和甲基丙烯酸的方法，将所述甲基丙烯醛在第二方法阶段中氧化酯化。甲基丙烯醛在此原则上可由C₂和C₄单元获得。本发明的方法在此具有的优点是所述甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸可以简单的方式，以高产率和高纯度，可选地作为混合物或者作为分离的产物流获得。在此，特别地，本发明的方法具有的重大优点是：尤其是希望的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)产物的比例可在宽范围内自由地调节，并且可通过化学工程手段和工艺参数改变。

1. 制备甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸的方法,该方法具有如下工艺步骤:
 - a) 在反应器I中合成甲基丙烯醛,
 - b) 在反应器II中用醇和氧将甲基丙烯醛氧化酯化以产生甲基丙烯酸烷基酯,
 - c) 分离移除过量的甲基丙烯醛和至少部分分离移除所述醇,随后任选地进行用酸的处理和任选地将含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物进行相分离,
 - d) 在萃取I中,在供入水的情况下将含有甲基丙烯酸烷基酯和任选的甲基丙烯酸的组合物作为有机相与水相分离,
 - e) 在反应器III中使所述甲基丙烯酸烷基酯的至少一部分与水反应以产生甲基丙烯酸,
 - f) 将得自工艺步骤e) 的包含甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯的组合物转移到萃取I中,和
 - g) 任选地将所述甲基丙烯酸与所述甲基丙烯酸烷基酯在分离阶段M中分离。
2. 根据权利要求1的方法,其特征在于将在工艺步骤b) 中形成的反应水在工艺步骤b) 和e) 之间与所述甲基丙烯酸烷基酯分离,并且全部或部分地再次供入到反应器III中用于在工艺步骤e) 中的水解。
3. 根据权利要求1的方法,其特征在于将在工艺步骤e) 中形成的醇全部或部分地分离移除,并且全部或部分地再次供入到反应器II中用于在工艺步骤b) 中的氧化酯化。
4. 根据权利要求1的方法,其特征在于将得自工艺步骤c) 的含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物通入到反应器III中用于实施工艺步骤e) ,和在工艺步骤e) 后,依次进行工艺步骤f) 、d) 和g) 。
5. 根据权利要求1的方法,其特征在于将得自工艺步骤c) 的含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物通入到萃取I中用于实施工艺步骤d) ,然后将得自工艺步骤d) 的有机相在一个子料流中供入到反应器III中用于实施工艺步骤e) ,和在另一个子料流中供入到分离阶段M用于实施工艺步骤g) 。
6. 根据权利要求1的方法,其特征在于将得自工艺步骤c) 的含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物通入到萃取I中用于实施工艺步骤d) ,和然后将得自工艺步骤d) 的有机相引导到分离阶段M中用于实施工艺步骤g) ,在这种情况下然后将得自分离阶段M的甲基丙烯酸烷基酯相的子料流供入到反应器III中用于实施工艺步骤e) 。
7. 根据权利要求4的方法,其特征在于将来自工艺步骤d) 的水相分离成水、醇和废料流,其中所述水被全部或部分导入到反应器III中,所述醇被全部或部分导入到反应器II中,和所述废料流被导入到处置过程。
8. 根据权利要求1的方法,其特征在于在工艺步骤a) 中从丙醛和甲醛经由曼尼希缩合制备甲基丙烯醛,和将在工艺步骤c) 中分离移除的甲基丙烯醛和所述醇再循环到反应器II中。
9. 根据权利要求1的方法,其特征在于在工艺步骤g) 中的分离阶段M是至少一个蒸馏。
10. 根据权利要求1的方法,其特征在于在反应器III中在工艺步骤e) 中的反应是在非均相催化剂的存在下,在50至200°C的温度下和在1.1至10巴的压力下进行的,所述非均相催化剂选自沸石、离子交换树脂和无定形酸催化剂。
11. 根据权利要求1的方法,其特征在于在反应器III中在工艺步骤e) 中的反应是在均

相催化剂的存在下,在50至200°C的温度下和在1.1至10巴的压力下进行的,所述均相催化剂选自无机酸和/或有机酸。

12. 根据权利要求11的方法,其特征在于在反应器III中在工艺步骤e) 中的反应是在均相催化剂的存在下,在90至170°C的温度下和在1.5至6巴的压力下进行的,所述均相催化剂选自硫酸、甲磺酸或甲苯磺酸。

13. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述醇是甲醇和所述甲基丙烯酸烷基酯是MMA。

14. 根据权利要求1的方法,其特征在于在将相应料流引入到反应器III中之前,取出子料流用于传送到后处理中,或者至少临时地在反应器III的上游将整个料流转移到后处理中,从而从这个子料流中获得纯的甲基丙烯酸烷基酯。

15. 根据权利要求1的方法,其特征在于在所分离的甲基丙烯酸和所分离的甲基丙烯酸烷基酯的总和中的所分离的甲基丙烯酸的摩尔比例在0.02和1之间。

16. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述方法在如下设备中实施,所述设备至少具有

- a) 反应器I, 用于合成甲基丙烯醛,
- b) 反应器II, 用于在醇和氧的存在下氧化酯化甲基丙烯醛以产生甲基丙烯酸烷基酯,
- c) 蒸馏塔, 用于蒸馏来自反应器II的反应器输出物, 任选地进行用酸的处理和任选地随后将来自所述蒸馏的含有甲基丙烯酸烷基酯的相进行相分离,
- d) 萃取I, 用于在供入水的情况下将含有甲基丙烯酸烷基酯和任选的甲基丙烯酸的组合物分离成有机相和水相,
- e) 反应器III, 用于将所述甲基丙烯酸烷基酯部分水解成甲基丙烯酸,
- f) 来自反应器III的管线, 其直接或间接地引导到萃取I中, 和
- g) 至少一个蒸馏塔, 用于将所述甲基丙烯酸烷基酯与所述甲基丙烯酸分离。

从基于甲基丙烯醛的甲基丙烯酸烷基酯合成甲基丙烯酸

技术领域

[0001] 本发明涉及基于甲基丙烯醛的制备甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)和甲基丙烯酸的方法,所述甲基丙烯醛被氧化酯化以产生甲基丙烯酸烷基酯。甲基丙烯醛在此原则上可由C₂和C₄单元获得。本发明的方法在此具有的优点是所述甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸可以简单的方式,以高产率和高纯度,可选地作为混合物或者作为分离的产物流获得。在此,特别地,本发明的方法具有的重大优点是:尤其是希望的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)产物的比例可在宽范围内自由地调节,并且可通过化学工程手段和工艺参数改变。

背景技术

[0002] 现有技术公开了多种用于制备甲基丙烯酸的方法。

[0003] 常规操作程序包括烃气体(例如丁烯)的受控氧化。这些方法的缺点是由此获得的产率总体上看是相对低的。

[0004] 另外,可通过甲基丙烯酰胺与水的反应获得甲基丙烯酸。这种方法更具体地描述在US 7,253,307中。根据该公开出版物,甲基丙烯酰胺与水的反应可在搅拌釜式反应器或管式反应器中实施。优选地,所述反应是在3.65至7.70巴范围内的压力下和在50至210°C范围内的温度下进行的。

[0005] 在US 7,253,307中描述的用于制备甲基丙烯酸的方法已经导致了与高纯度结合的良好产率。然而,甲基丙烯酸在化学工业中是重要的产品,其作为起始材料用于许多重要的产品。因此,与低生产成本结合的最大产率和特别高的纯度对于这样的制备方法的经济上的成功是必要的。在产率、设备的使用寿命或类似的方法特征方面即使相对小的改进也已经导致在废料量和生产成本方面的重要进步。甲基丙烯酰胺自身通常通过在大过量硫酸的存在下基于氰化氢和丙酮的丙酮氰醇(缩写为ACH)磺基方法(Sulfo Verfahren)制备。所述方法中产生大量的废硫酸或有机污染的硫酸氢铵溶液。这些仅能在大能量消耗的情况下被后处理以产生硫酸。

[0006] α-羟基异丁酸(HIBA)同样可用作用于制备甲基丙烯酸的起始材料。这样的方法例如描述在US 3,487,101中,在其中在液相中从2-羟基异丁酸(HIBA)开始制备多种甲基丙烯酸衍生物(尤其是甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯)的特征在于HIBA转化成甲基丙烯酸的过程是在溶解的碱性催化剂的存在下,在180-320°C之间的高温下,在高沸点酯(例如苯二甲酸二甲酯)和环状酸酐(例如邻苯二甲酸酐)的存在下进行的。根据所述专利,在>90%的HIBA转化率下,实现了约98%的MAA选择性。没有陈述在反应条件下所述液体催化剂溶液的长期稳定性,尤其是使用的酸酐的稳定性。

[0007] RU 89631涉及在液相中通过消除水从HIBA开始制备甲基丙烯酸的方法,其特征在于所述反应是在不存在催化剂的情况下,采用HIBA的水溶液(在水中最高至62重量%的HIBA),在压力下,在200°C-240°C的高温下进行的。

[0008] 另外,已经深入研究了丙烯作为基础原料的应用,其中经由羟基化以产生异丁酸)

和脱氢的氧化的阶段,以中等产率达到甲基丙烯酸。这是丙烯与一氧化碳、氢氟酸或浓硫酸的反应,和随后在水的存在下所述中间产物的水解。所述方法没有用于生产。

[0009] 另外已知的是使用丙醛作为基础原料,其可在从乙烯和C-1单元(例如一氧化碳)开始的工业方法中获得。在这些方法中,在醇醛缩合化(aldolisierend)反应中,与甲醛反应而在原位形成的 β -羟基羧基化合物的脱水的情况下生成相应的 α,β -不饱和化合物,即甲基丙烯醛。

[0010] 用于制备甲基丙烯酸及其酯的常用方法的综述可在文献中找到,例如Weissermel,Arpe“Industrielle organische Chemie”[工业有机化学],VCH,Weinheim 1994,第4版,第305页及随后数页,或Kirk Othmer“Encyclopedia of Chemical Technology”[化学技术百科全书],第3版,第15卷,第357页。

[0011] EP 0 487 853描述了从丙酮氰醇(ACH)开始制备甲基丙烯酸,其特征在于,在第一步骤中,使ACH与水在中等温度下,在非均相水解催化剂的存在下进行反应,和在第二步骤中,使 α -羟基异丁酰胺与甲酸甲酯或甲醇/一氧化碳反应以形成甲酰胺和羟基异丁酸甲酯(MHIB),和在第三步骤中,在非均相离子交换剂的存在下用水水解MHIB以产生HIBA,和在第四步骤中,通过使HIBA在液相中,在高温下,在可溶性碱金属盐的存在下进行反应而使其脱水。从HIBA制备甲基丙烯酸被描述为在约99%的高转化率下,具有或多或少的定量的选择性。多个所需的反应步骤和中间分离各个中间体的必要性(尤其还有在升高的压力下实施各个工艺步骤)使得所述方法是复杂的并且因此最终是不经济的。另外,必须出现甲酰胺,其中该化合物在许多情况下被视为是必须以昂贵的方式处置掉的不希望的副产物。在另一个变体中,甲酰胺可用于制备HCN。然而,最终,具有昂贵和不方便的循环料流的多阶段反应的缺点在此处仍存在,这又导致高的能量消耗并且尤其导致高的蒸汽消耗率。

[0012] 最后,EP 2 714 640公开了一种方法,在该方法中通过基于ACH的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的水解获得甲基丙烯酸。在此,首先将所述ACH转化成甲基丙烯酰胺和然后用甲醇将后者酯化以产生MMA。因此,在这个用于MMA制备的方法中,与其它方法相反,没有以中间产物形式排放甲基丙烯酸的可能性。另外,供入的水必须被加热。由于高的水的热容量和与此相关的显著的能量输入,特别从能量的观点出发,这是不利的。

[0013] 然而,这样的水解已知仅用于这种特定的ACH方法。然而,在此期间有更有效的用于制备MMA的替代方案,其同样不具有作为副产物的甲基丙烯酸。例如,W0 2014/170223描述了一种非常有效的方法,在该方法中,在第一阶段中从C₂级分获得丙醛,和将后者在第二阶段中与甲醛反应以产生甲基丙烯醛(MAL)。这种MAL随后又可在特别的金属或金属氧化物催化剂和甲醇的存在下被氧化酯化以产生MMA。与所有其它方法相比,该方法的特征为特别高的产率和特别好的选择性。然而,其具有的缺点是,同样没有作为副产物获得甲基丙烯酸或其仅在非常小的程度上获得。

[0014] 将从EP 2 714 640中已知的水解方法转用于这种MMA制备不是已知的,尤其因为这种水解方法描述了使用经纯化的MMA,而没有使用包含MMA以及在该方法中特定产生的副产物的中间产物混合物。

[0015] 关于这一点,另一个重要的因素是:根据所用的技术和原材料基础,在每种情况下形成其它有问题的副产物,使得是否MMA是由ACH磺基方法制备的还是例如使用基于如在W0 2014/170223中描述的C-2原材料(乙烯)的MMA会产生很大的差异。

[0016] 将如在EP 2 714 640中描述的MMA到甲基丙烯酸(MAA)的水解简单整合到从甲基丙烯醛开始的MMA制备方法中会意味着:必须结合许多另外的分离步骤,这又将导致高的另外的投资成本并且在两个方法之间总体上将不会有任何协同效果。

[0017] 这也不易于实施,因为根据WO 2014/170223的基于C₂的MMA,尤其在后处理步骤中,具有完全不同的副产物种类状况,其在考虑高产率和选择性的情况下是不得不被考虑的。因此,已知的是:根据WO 2014/170223已经制备的MMA尽管纯化也可能具有发黄的倾向。另外,这种粗MMA特别含有相对高浓度的甲基丙烯酸,1,1-二甲氧基异丁烯,或MAL的迈克尔产物和二聚的MAL,以及它们的由所述氧化酯化得到的转化产物,例如相应的酸和甲基酯。特别地,二聚的MAL因此导致在所述MMA中显著量的甲基酯和/或酸。如果现在希望避免这些不想要的副产物,则必须在所述水解之前纯化所述MMA。这个过程主要借助于蒸馏进行。然而,在此,分离移除了同样作为所述氧化酯化的副产物产生的甲基丙烯酸,并且因此造成产率损失。

[0018] 最后,EP 0 092 097公开了经由甲基丙烯醛(MAL)中间体进行的基于C2的方法。此处,甲基丙烯酸是在MAL合成之后的气相步骤中直接产生的,并且可任选被排放、后处理和分离。所述方法的实际目的是在第三阶段中用甲醇进行酯化以产生MMA。因此,虽然除了MMA,该方法还适合于制备甲基丙烯酸,但可实现的产率受限于不令人满意的在气相中从MAL到MAA的步骤,这在所述方法的经济可行性方面具有总体不利的影响。这个在原材料基础方面有效的方法的缺点特别是在气相中在杂多酸上的随后转化。在这种情况下,仅实现了所述MAL的部分转化,并且产率甚至根据专利文献为不超过80%至85%的甲基丙烯酸。即使在所述气相中,由从丙醛制备MAL得到的副产物(例如二聚的甲基丙烯醛和戊烯醛)的存在也具有不利的影响,因此这些副产物必须被严格限制。

[0019] 许多详述的方法(尤其用于水解的)另外具有的缺点是:必须将水引入到体系中。然而,其必须在添加之前或者在反应器中被加热到反应温度。

[0020] 总之,应当强调的是:为了例如基于甲基丙烯醛作为起始基础和原材料与甲基丙烯酸一起制备MMA,并且同时特别为了产生在宽范围内的这两种有价值的材料的产物比例以及同时良好的总体产率和最终经济上最优化地制备,迄今为止尚没有经济可行的和技术上显而易见的或技术上简单的解决方案。

发明内容

[0021] 要解决的技术问题

[0022] 本发明要解决的问题因此是提供一种新的有效的和经济上吸引人的用于从C₂单元开始制备甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)和同时制备甲基丙烯酸的方法。

[0023] 更特别地,要提供一种方法,借助于该方法考虑了对于甲基丙烯酸和MMA的变化的市场需求或市场要求的问题,并且为此目的,所述两种有价值的产物可以在几乎可自由选择的范围内经由选择适当的化学工程参数而制备。

[0024] 另外,所述新的方法应消耗较少的能量,并且使得能够实现甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)的较高总产率。

[0025] 另外,借助于所述方法制备的甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸应具有低的色值。

[0026] 本发明要解决的问题尤其是避免所述的其它方法的缺点;更特别地,经由所述方

法的控制方案和工艺参数,甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸在产物中的比例应是可控的。

[0027] 要解决的另一个问题是提供通过MMA的水解制备甲基丙烯酸的方法,在该方法中不必将另外的水添加到体系中,

[0028] 其它没有明确提及的问题可由说明书或权利要求书变得明显。

[0029] 技术方案

[0030] 这些问题通过提供一种新的用于制备甲基丙烯酸的方法得到解决,所述方法具有如下工艺步骤:

[0031] a) 在反应器I中合成甲基丙烯醛,

[0032] b) 在反应器II中用醇和氧将甲基丙烯醛氧化酯化以产生甲基丙烯酸烷基酯,和

[0033] e) 在反应器III中使所述甲基丙烯酸烷基酯的至少一部分与水反应以产生甲基丙烯酸。

[0034] 根据本发明尤其优选的是更详细地具有如下工艺步骤的方法:

[0035] a) 在反应器I中合成甲基丙烯醛,

[0036] b) 在反应器II中用醇和氧将甲基丙烯醛氧化酯化以产生甲基丙烯酸烷基酯,

[0037] c) 分离移除过量的甲基丙烯醛和至少部分分离移除所述醇,随后任选用酸处理和任选将含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物进行相分离,

[0038] d) 在萃取I中,在供入水的情况下将含有甲基丙烯酸烷基酯和任选的甲基丙烯酸的组合物作为有机相与水相分离,

[0039] e) 在反应器III中使所述甲基丙烯酸烷基酯的至少一部分与水反应以产生甲基丙烯酸,

[0040] f) 将得自工艺步骤e)的包含甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯的组合物转移到得自工艺步骤d)的萃取I中,和

[0041] g) 任选在分离阶段M中将所述甲基丙烯酸与所述甲基丙烯酸烷基酯分离。

[0042] 本发明的方法可应用于所有基于甲基丙烯醛和这种甲基丙烯醛的随后氧化酯化的方法。所述甲基丙烯醛在此可基于C2或C4制备。更特别地,本发明的方法可应用于制备甲基丙烯醛的基于C2的方法和随后的氧化酯化以产生甲基丙烯酸烷基酯的组合。这尤其涉及在如下文献中描述的方法:DE 3 213 681、US 4,408,079、CN 1 038 461 04和具有申请号14185345.7的欧洲专利申请。

[0043] 本发明的特别方面是能够以特别节能的方式在整个方法内配置水流和在单个的工艺步骤中以副产物不彼此干扰的方式调节它们的形成的可能性。因此,在各个不同阶段中将水供入到所述方法中。这首先涉及阶段a),其中将水供入到反应器I (6),例如与甲醛(1)、碱(3)和/或酸(4)一起。在分离(8)后,在甲基丙烯醛产物输出物中确切的水含量(其与副产物的形成相关)可在此取决于另外的方法和分离参数(例如温度、压力、催化剂浓度或停留时间t)而被影响,并且可由本领域技术人员基于已知的用于此方法阶段的现有技术进行优化。

[0044] 采用优化的方法参数制备的甲基丙烯醛,如例如在具有申请号14185345.7的欧洲专利申请中描述的,被直接或经由(12)引入到反应器II (9)中,在那里水含量仅由于在所述反应中形成的水就已经升高。另外,这里还可以通过由添加的碱和可能的添加的醇实现另外的水含量。特别地,在这个阶段中,应当注意确切的水含量,因为此处副产物的形成可能

非常特别地取决于此。水的进一步添加可能随后由优选添加酸(14)进行。

[0045] 在本发明的同样优选变体中,在工艺步骤e)中形成的醇被全部或部分地分离移除,并且在工艺步骤b)中全部或部分地再次供入到反应器II中用于氧化酯化。

[0046] 然后,从所述反应混合物中分离移除水的过程首先在工艺步骤c)中,例如在任选的相分离中,和在工艺步骤d),萃取I(17)中,与存在的醇一起进行。优选地,在另一个塔(18)中将这种混合物分离成醇(20)和水(19)。根据压力,此水仍具有约100°C的温度,并且可一方面与塔底产物一起被处置掉。然而,优选地一并且此处存在本发明的另一个优点—在工艺阶段e)中将此水(19)全部或部分地供入到反应器III中。这具有的特别的优点是:其不必如外部导入的水那样被另外加热,并且因此所述方法可以特别经济可行的方式和在避免了大量的水被处置掉的情况下进行。之前从工艺步骤a)至b)供入的水的和得自工艺步骤b)的反应水的这种再循环可在所述的全部实施方案中实现,如例如由附图1至3中的虚线(F)示出的。备选地或另外地,还可以将这个水的子料流引导(G)回到萃取I(17)中。另外,必须将分离移除的水的至少一个子料流(19)送入到处置装置,因为水否则会富集在整个工艺内,更精确地在组件(16)、(17)和(18)中。本领域技术人员可调节这个子料流使得在这些组件中的水含量,和因此在工艺步骤d)、e)和f)中,无论它们的顺序如何,保持恒定。

[0047] 萃取I上游可任选接有另一个相分离。得自这个相分离的水相按比例包含醇、水和甲基丙烯酸的碱金属盐和/或添加的无机酸的碱金属盐。例如,这种水相可对应于下游萃取(17)的水相进行进一步处理。得自所述相分离的有机相被传送到萃取I中。

[0048] 因此,无论使用的本发明的实施方案如何,特别优选将在工艺步骤b)中形成的反应水在工艺步骤b)和e)之间,尤其在工艺步骤d)中与所述甲基丙烯酸烷基酯分离,并且在工艺步骤e)中全部或部分再次供入到反应器III中用于水解。同样优选地,并且补充地或独立于所述水料流地,将得自反应器III中的水解的分离移除的醇再次供入到在反应器II中的氧化酯化,并且因此同样被再利用。

[0049] 已经发现,令人惊奇地,采用本发明的方法,可以提供在工业量级上能够容易实现的甲基丙烯酸的合成。所述方法的突出之处在于具有上述优点和低的副产物种类状况。所获得的分离的甲基丙烯酸具有通常大于99.5%的纯度。

[0050] 本领域技术人员已知,工艺步骤a)至c)一般特别是基于C2原材料基础,并且可例如在WO 2014/170223或具有申请号PCT/EP 2014/068171的国际专利申请中得知。在工艺步骤a)中的甲基丙烯醛可在此基于C₄单元(例如异丁烯或叔丁醇)或基于C₁和C₂单元(尤其从丙醛和甲醛)被合成,其中所述丙醛又得自乙烯、氢和一氧化碳。

[0051] 优选地,所述甲基丙烯醛是在工艺步骤a)中经由曼尼希缩合从丙醛和甲醛制备。更优选地,将在工艺步骤c)中分离移除的甲基丙烯醛和一至少部分的一过量的醇再循环到反应器II中。

[0052] 为了本发明的方法,非常有利的是将在甲基丙烯醛合成中形成的环状二聚的甲基丙烯醛副产物最小化,或者在所述水解之前将该副产物从所述反应混合物中移除。将所述二聚的甲基丙烯醛在反应器II中选择性酯化以产生二聚的甲基丙烯醛的烷基酯,并且因此会进入到下游阶段中。在所述水解中,这种酯又会被水解以产生二聚的甲基丙烯醛的游离酸。在本发明的方法中,通过适当地配置的产物后处理,将二聚的甲基丙烯醛、其烷基酯和相应的游离酸的这些副产物有效地与目标产物分离。

[0053] 更特别地,存在三种同等优选的本发明的实施方案。这三种变体尤其在流动控制方案方面,和因此还部分地在各个工艺步骤的顺序方面不同。在此,在所有这三个实施方案中,除了(bis zu)在工艺步骤c)中优选进行的采用酸(14)的掺混操作和任选的相分离,所述工艺可以相同的方式实施。

[0054] 更特别地,直至该步骤为止的工艺是从在添加由至少一种碱(3)和酸(4)形成的催化剂的情况下,在反应器I(6)中从甲醛(1)、丙醛(2)合成甲基丙烯醛开始的。优选地,排放反应产物后紧接着是例如通过蒸馏分离移除催化剂(7)和将这种催化剂再循环(A)到反应器I(6)中。所获得的含甲基丙烯醛的相随后被进一步纯化,例如在相分离(8)中。在此,可将水相再循环到蒸馏塔(7)。在相分离(8)后,可任选安装另外的分离步骤,例如另外的蒸馏塔,用于进一步的MAL纯化。随后,将经纯化的甲基丙烯醛引入到反应器II(9)中用于在导入醇(尤其是甲醇(10))、碱(3)和氧(11)的情况下进行氧化酯化,所述碱(3)可与反应器I中的碱不同或相同,所述氧(11)任选作为空气、纯气体或优选作为与氮气形成的混合物被导入。来自反应器II(9)的输出物随后以如下方式纯化:使过量的甲基丙烯醛被分离,优选作为混合物(13),例如与醇一起分离,并将其再循环(C)回到反应器II(9)中。这可例如在蒸馏塔(12)中进行。在本发明方法的一个变体中,任选将所述甲基丙烯醛全部或部分地从工艺阶段(8)中直接引导到蒸馏(12)中,以由那里经由(C)引导到反应器II(9)中。

[0055] 第一实施方案例如示于图1中。在该变体中,来自工艺步骤c)的包含甲基丙烯酸烷基酯的产物料流,在任选采用酸的掺混和任选的相分离(14)后,被直接引导到反应器III(16)中用于实施工艺步骤e)。将水另外导入到反应器III中,其可以新鲜水(15)和/或来自适当的再循环料流(F)的形式进行。根据工艺步骤f),然后进行所述产物从反应器III(16)传送(H)(对应于工艺步骤f)到萃取I(17)中,用于实施工艺步骤d)。将来自这种萃取的包含甲基丙烯酸烷基酯(尤其是MMA)和甲基丙烯酸的第一相引导到分离阶段M中以进一步分离。这对应于工艺步骤g),由该工艺步骤g)获得了甲基丙烯酸烷基酯,尤其是MMA料流(22),和含有甲基丙烯酸的料流(23)。这些可各自经历另外的纯化阶段。尤其在含有甲基丙烯酸的料流的情况下,其还可以在显著残留量的甲基丙烯酸烷基酯的存在下被直接使用。还可以在所述萃取之前分离所述两种产物的混合料流,以将它们一起纯化并将它们作为混合物送去应用。

[0056] 将来自萃取I(17)的包含在所述水解中已经释放的醇的主要含水的相经历另外的优选通过蒸馏的分离(18)。在此,分离底部产物以用于处置或用于进一步的加工(24)。将水相(19)处置掉或者引导到反应器III(16)中(线路(F))和/或到萃取I(17)中(线路(G))。所分离的醇(20),尤其是在MMA合成的情况下所分离的甲醇,任选与少量的其它物质(例如MMA、水等)一起被引导到反应器II中(线路(D))。

[0057] 总之,以如下方式进行这个实施方案:在工艺步骤e)后,按f)、d)和g)的顺序进行另外的工艺步骤。

[0058] 在同样优选的第二实施方案中,与第一实施方案相反,将得自工艺步骤c)的用于实施工艺步骤d)的含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物不直接引导到反应器III(16)中,而是引导到萃取I(17)中。随后,将来自工艺步骤d)和因此来自萃取I(17)的有机相在一个子料流中供入到反应器III(16)中用于实施工艺步骤e)(线路(J)),和在另一个子料流中供入到分离阶段M(21)中用于实施工艺步骤g)(线路(I))。除此以外,类似于第一实施方案实施整

个方法的设置。这个实施方案的一个优点是：借助于连接料流(I)和(J)可以灵活地控制在每种情况下产生的甲基丙烯酸烷基酯和产生的甲基丙烯酸的比例。通过水解或皂化由甲基丙烯酸烷基酯形成甲基丙烯酸是一个平衡反应。所述平衡或转化率在此是经由方法参数控制的，所述方法参数例如在反应器III中的温度、反应物或产物浓度。如果然后将这个反应的产物混合物从反应器III(16)再循环回到萃取I(17)中(该料流也存在于实施方案1中)，则在那里将释放的醇(例如甲醇)从系统中移除。在这个实施方案中，随后将现在已经降低了醇的混合物重新引导回到反应器III中，在那里可借助于现在在平衡方面已经被移动的反应进行进一步进行的酸的形成。因此，通过这个实施方案，与实施方案1相比特别在甲基丙烯酸形成方面提高是可能的。这个实施方案的示例性示意图可见于图2中。总之，以如下方式进行这个实施方案：在工艺步骤c)之后，按d)、e)、f)和g)的顺序进行进一步的工艺步骤，其中通过这种连接模式得到工艺步骤d)、e)和f)的循环控制方案。

[0059] 在同样优选的第三实施方案中，如例如在图3中示意示出的，将来自工艺步骤c)的含有甲基丙烯酸烷基酯的组合物引导到萃取I(17)中用于实施工艺步骤d)。随后，将来自工艺步骤d)的有机相引导到分离阶段M(21)中用于实施工艺步骤g)，在这种情况下，将来自分离阶段M(21)的子料流(K)随后供入到反应器III(16)中用于实施工艺步骤e)。在这种情况下，尤其将子料流(K)从分离阶段M(21)的甲基丙烯酸烷基酯相中取出。最后，将来自反应器III(16)的水解产物，如在其他两个实施方案中那样，经由线路(H)转移回到萃取I(17)中。总之，在工艺步骤c)之后，以d)、g)、e)和f)的顺序相应地进行此处的反应，在此这四个最后提到的子步骤至少部分地和/或临时地在循环控制方案中操作。

[0060] 任选地，无论使用的实施方案如何，在将工艺步骤e)中的含有甲基丙烯酸烷基酯的相引导到反应器III中之前，工艺步骤c)或工艺步骤d)之后可以接着另一个蒸馏。借助于这个蒸馏，所述含有甲基丙烯酸烷基酯的相被除去高沸点成分。为此目的，将所述含有甲基丙烯酸烷基酯的相以本领域技术人员已知的方式引入到蒸馏塔的下半部。所述蒸馏塔原则上可对应于看起来适合于本领域技术人员的任何设计。

[0061] 优选和通常的情况是，在工艺步骤b)中，所述醇是甲醇和所述甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸甲酯。然而，还相当可能的是：用已知用于甲基丙烯酸烷基酯或二、三或四甲基丙烯酸酯的合成的所有醇进行这个反应。这样的醇的其它实例相应地是乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇或叔丁醇、2-乙基己醇或辛醇。对于二甲基丙烯酸酯的一个实例是二醇(Glycol)。同样可能的是在此处使用官能醇，例如2-羟基乙基二甲胺或单硫代甘醇。

[0062] 在一个具体的实施方案中，将来自工艺步骤d)的水相分离成水、醇和废料流，其中所述水被全部或部分导入到反应器III中，所述醇被全部或部分导入到反应器II中，和所述废料流被导引到处置过程。

[0063] 关于工艺步骤e)，多种催化剂适合于水解。通过使用非均相催化剂，不需要进一步从所制备的甲基丙烯酸中分离移除催化剂残余物。在工艺步骤d)中借助于非均相催化剂适合于本发明的水解的尤其是沸石、离子交换树脂和无定形酸催化剂。还可以使用各种不同催化剂的混合物。已经证明阳离子型离子交换树脂是特别优选的。适合的催化剂的实例是离子交换剂，例如得自Lanxess AG公司的Lewatit K1221，得自Lanxess AG公司的Lewatit K2629，得自Dow Chemical公司的Dowex CM-4，得自Dow Chemical公司的Dowex M-31，得自Dow Chemical公司的Dowex M-3 MS，得自Rohm&Haas公司的Amberlyst 39 Wet，得自Rohm&

Haas公司的Amberlyst CSP2,得自Rohm&Haas公司的Amberlyst CSP3,得自Mitsubishi Chemicals公司的DIAION PK208,得自Mitsubishi Chemicals公司的DIAION PK216,得自Mitsubishi Chemicals公司的DIAION PK228。

[0064] 对于各个催化剂,还存在反应器III的各自优选的构造,它们可能彼此显著不同。例如,对于沸石或无定形酸催化剂,尤其可能在反应器III中使用催化剂床。此处特别优选从顶部流经反应器III。

[0065] 这样的反应器还可用于离子交换树脂。备选方案是可使用循环反应器。在这种情况下,任选多次地将所述甲基丙烯酸烷基酯相引导经过所述环路。这例如通过从所述反应器的取出速度远低于在所述反应器中的循环速度而得到控制。所述循环料流对所述进料流(借助于该料流,所述含有甲基丙烯酸烷基酯的相被引导到反应器III中)的质量或体积比优选为5至50,更优选为15至30。

[0066] 尤其在阳离子交换树脂的情况下,还发现此处有利的是:在导引到反应器III之前或之时,将所述甲基丙烯酸烷基酯相采用酸,优选采用硫酸掺混。此处即使少量,例如基于所述甲基丙烯酸烷基酯0.01至2摩尔%的量,也是足够的。

[0067] 由于添加到反应器II中的碱,例如NaOH,作为副产物产生的甲基丙烯酸在这种情况下被转化成相应的甲基丙烯酸盐,例如甲基丙烯酸钠。通过酸的添加(14)将这些盐再次转化回到游离的甲基丙烯酸。在所述氧化酯化中,根据方法控制方案,作为副产物产生最高至5重量%,通常约3重量%的甲基丙烯酸。如果将这种酸以盐的形式引导到阳离子型离子交换剂中,则金属离子将保留在其上,会发生效率的损失,并且所述离子交换剂的随后再生会是必要的。通过添加强酸免除了任何这样的消耗。另外,通过存在少量的这种酸,尤其是硫酸,所述离子交换树脂在操作中同时发生再生。

[0068] 已经发现特别有利的是,在50至200°C,优选90至120°C和尤其在100和110°C之间的温度下进行所述水解。同样已经发现有利的是在1.1至10巴,优选1.5至6巴的压力下进行所述反应。在所述反应器中的压力调节方式是通过在反应器出口处测量此压力。

[0069] 备选地,在反应器III中在工艺步骤e)中的反应可完全在均相催化剂的存在下,在50至200°C,优选90至170°C的温度下和在1.1至10巴,优选1.5至6巴的压力下进行,所述均相催化剂选自无机酸和/或有机酸,优选硫酸、甲磺酸或甲苯磺酸。

[0070] 在反应器III中的停留时间尤其取决于反应器体积和取决于在所述反应器内的流速。

[0071] 在反应器III中的反应物浓度、转化率和温度可被调节使得在所述反应器中的反应混合物总是保持单相。然而,在两相有机-水性混合物中的水解反应也是可能的。

[0072] 在反应器III中的反应物料流的甲基丙烯酸烷基酯/H₂O摩尔比例优选在0.5和5之间,更优选在1.5和3之间。虽然此处非常可能的是另外将少量的水通入到反应器III中。然而,优选地,采用来自工艺步骤c)的水性甲基丙烯酸烷基酯相中的被引导到反应器III中的水的量进行工艺步骤d)。这种水之前在工艺步骤b)中形成,并且因此优选不需要外部水供应,这对于所述方法的经济可行性具有总体上正面的影响,尤其从能量的观点出发,因为免除了所述水相的加热。

[0073] 在工艺步骤g)中的分离阶段M优选是至少一个蒸馏,还可能是串联连接的多个蒸馏。

[0074] 在可用于获得各自所需量的甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸的本发明方法的一个变体中,在将相应料流导引入到反应器III中之前,取出子料流以传送到后处理中,或者至少临时地在反应器III的上游将整个料流转移到所述后处理中,从而从这个子料流中获得纯的甲基丙烯酸烷基酯。

[0075] 原则上,为了获得尽可能纯的产物,可使粗的甲基丙烯酸或粗的甲基丙烯酸烷基酯经历进一步纯化。这个用于纯化的备选工艺步骤可例如具有一个阶段,并且尤其是以多阶段蒸馏或结晶的形式。然而,在许多情况下已经发现有利的是,这样的纯化包括至少两个或三个阶段。在通过分离移除高沸点成分的预纯化之后,可建议的是随后分离移除低沸点成分,接着是主纯化。

[0076] 为了纯化甲基丙烯酸,可将粗甲基丙烯酸首先借助于蒸馏与低沸点成分分离。这里在塔底产物中富集的甲基丙烯酸可作为粗甲基丙烯酸被移出。优选地,这种粗甲基丙烯酸在另一个下游的真空精馏塔中与存在的高沸点物质(例如稳定剂或副产物)分离,并经由塔顶或在侧流中作为纯甲基丙烯酸获得。因此获得的甲基丙烯酸具有≥99.5%的纯度。

[0077] 备选地,所述甲基丙烯酸还可以借助于结晶而被纯化,所述结晶倾向于产生甚至更高的纯度。还可以将蒸馏阶段和结晶阶段互相组合。

[0078] 由于可聚合性,优选向所述方法中添加一种或多种阻聚剂。这尤其涉及整体方法的所有方法阶段。阻聚剂,例如氢醌、氢醌醚(例如氢醌单甲基醚或二-叔丁基焦儿茶酚)、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,在本领域中是广泛已知的。这些化合物可以单独使用或者以混合物的形式使用,并且通常可商购获得。所述稳定剂的作用模式通常是:它们对于在所述聚合中出现的自由基起到自由基清除剂的作用。对于进一步的细节,参照常用专业文献,尤其参照 **Römpf-Lexikon Chemie** [Römpf 化学词典];编者:J.Falbe, M.Regitz; Stuttgart, New York; 第10版(1996);关键词“Antioxidantien”[抗氧化剂],以及其中引用的文献。

[0079] 本发明的方法以如下方式操作,所述方式使得在所分离的甲基丙烯酸和所分离的甲基丙烯酸烷基酯的总和中,所分离的甲基丙烯酸的摩尔比例在0.02和1之间。优选地,本发明的方法以如下方式操作,所述方式使得这个比例在0.05和0.5之间,和更优选在0.1和0.3之间。在本发明的方法中,在工艺步骤b) 和尤其是e) 中形成甲基丙烯酸。尽管作为副产物,甲基丙烯酸的形成在工艺步骤b) 中是相对低的,但在工艺步骤e) 中的甲基丙烯酸的形成可在宽范围内通过改变影响因子而得以控制,所述影响因子例如工艺步骤e) 的配置,其尤其与经过工艺步骤d) 和e) 的次数、产物流的比例的控制、取出甲基丙烯酸烷基酯或将其引导到反应器III中,和在反应器III中的组成相关。在最简单的情况下,例如可以通过增加在反应器III中的水含量以例如通过影响平衡和反应速度来控制甲基丙烯酸的形成。由于所述平衡反应,要形成的甲基丙烯酸的超过50摩尔%的特别高的比例就能量而言是相对不利的。

[0080] 除了本发明的方法外,本发明的构成部分还有为此可用于制备甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸的设备。这样的设备的特征尤其可在于其具有至少如下装置:

[0081] a) 反应器I,用于合成甲基丙烯醛,

[0082] b) 反应器II,用于在醇和氧的存在下氧化酯化甲基丙烯醛以产生甲基丙烯酸烷基酯,

- [0083] c) 第一蒸馏塔, 用于蒸馏来自反应器II的反应器输出物, 任选用酸进行处理和任选随后将来自所述蒸馏的含有甲基丙烯酸烷基酯的相进行相分离,
- [0084] d) 萃取I, 用于在供入水的情况下将含有甲基丙烯酸烷基酯和任选的甲基丙烯酸的组合物分离成有机相和水相,
- [0085] e) 反应器III, 用于将所述甲基丙烯酸烷基酯部分水解成甲基丙烯酸,
- [0086] f) 来自反应器III的管线, 其直接或间接地引导到萃取I中, 和
- [0087] g) 至少一个第二蒸馏塔和/或萃取, 用于将所述甲基丙烯酸烷基酯与所述甲基丙烯酸分离。

具体实施方式

[0088] 实施例1

[0089] 测定用于从甲基丙烯醛制备MMA的方法的总能量消耗(根据图1, 但没有反应器III)并将其与用于按照图1至图3制备MMA和MAA的本发明方法的相应值进行比较:

[0090] 表1

	实施例	方法	MMA [kt/a]	MAA [kt/a]	MMA当量 [kt/a]	能量消耗[t 蒸汽/t MMA当量]
[0091]	对比例	(无反应器III)	143	3	146	5.13
	实施例1	按照图1	126	18	144	4.97
	实施例2	按照图2	98	43	141	4.90
	实施例3	按照图3	99	43	142	6.00

[0092] 如从表1中可以看出的, 除了MMA外, 在所有本发明的实施例中都可以制备相对高的量的MAA。总能量需求与没有MAA制备的方法保持类似。

[0093] 附图标记列表

[0094] 图1显示了根据实施方案1的方法控制方案。配置这个实施方案使得在工艺步骤e)后, 按f)、d)和g)的顺序进行另外的工艺步骤。

[0095] 图2显示了根据实施方案2的方法控制方案。配置这个实施方案使得在工艺步骤c)之后, 按d)、e)、f)和g)的顺序进行另外的工艺步骤, 其中通过这种连接模式得到工艺步骤d)、e)和f)的循环控制方案。

[0096] 图3显示了根据实施方案3的方法控制方案。此处, 在工艺步骤c)之后, 以d)、g)、e)和f)的顺序进行所述反应, 其中工艺步骤d)、g)、e)和f)至少部分地和/或临时地在循环控制方案中操作。

[0097] (1) 甲醛进料

[0098] (2) 丙醛进料

[0099] (3) 碱的导入

[0100] (4) 酸I的导入

[0101] (5) 酸(II)的导入

- [0102] (6) 反应器I (甲基丙烯醛的合成; 工艺步骤a)
- [0103] (7) 催化剂分离移除
- [0104] (8) 甲基丙烯醛的分离
- [0105] (9) 反应器II (氧化酯化; 工艺步骤b)
- [0106] (10) 醇进料 (例如甲醇)
- [0107] (11) 氧或空气导入
- [0108] (12) 甲基丙烯醛和醇 (例如甲醇) 的分离移除 (工艺步骤c)
- [0109] (13) 分离的甲基丙烯醛/醇的混合物
- [0110] (14) 采用酸的掺混和任选的相分离
- [0111] (15) 任选的水和酸 (II) 的添加
- [0112] (16) 反应器III (水解成甲基丙烯酸; 工艺步骤e)
- [0113] (17) 萃取I (工艺步骤d)
- [0114] (18) 分离的醇/H₂O混合物 (来自工艺步骤d) 的分离
- [0115] (19) 移出的H₂O (用于再循环或处置掉)
- [0116] (20) 分离的醇 (例如甲醇)
- [0117] (21) 分离阶段M (甲基丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸的分离; 工艺步骤g)
- [0118] (22) 用于进一步纯化的分离的甲基丙烯酸烷基酯
- [0119] (23) 用于进一步纯化的分离的甲基丙烯酸
- [0120] (24) 处置过程
- [0121] 特别的线路:
 - [0122] (A) 到反应器I中的催化剂再循环
 - [0123] (B) 甲基丙烯醛料流到甲基丙烯醛纯化(12)中的任选转移
 - [0124] (C) 分离移除的甲基丙烯醛 (与甲醇一起) 到(9)中的再循环
 - [0125] (D) 甲醇到(9)中的再循环
 - [0126] (E) 水相从(14)到(18)中的任选转移
 - [0127] (F) 水从(18)到(16)中的任选转移
 - [0128] (G) 水从(18)到(17)中的任选转移
 - [0129] (H) 产物流从(16)到(17)中的转移 (工艺步骤f)
- [0130] 仅在图2中:
 - [0131] (I) 从(17)到(21)中的子料流
 - [0132] (J) 从(17)到(16)中的子料流
- [0133] 仅在图3中:
 - [0134] (K) 由(21)到(16)中的甲基丙烯酸烷基酯相(22)的子料流

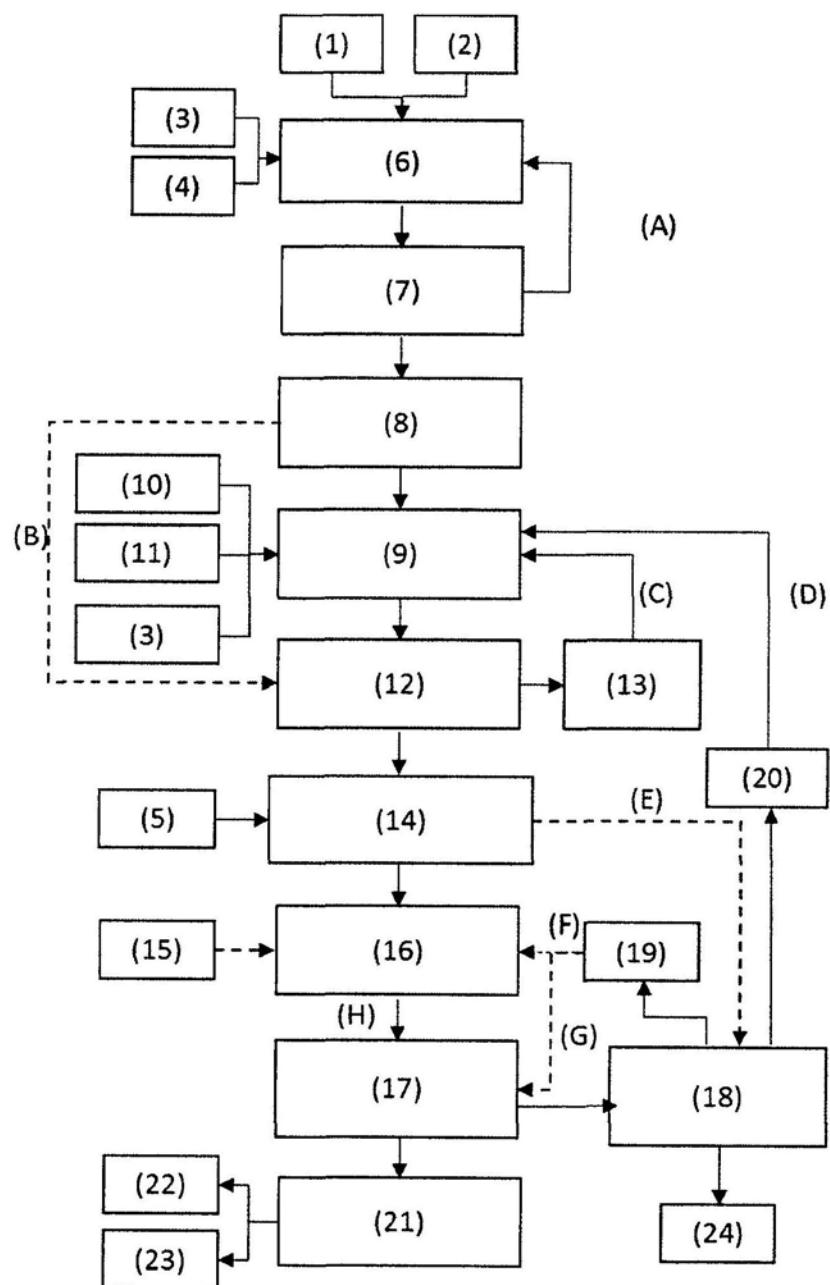


图1

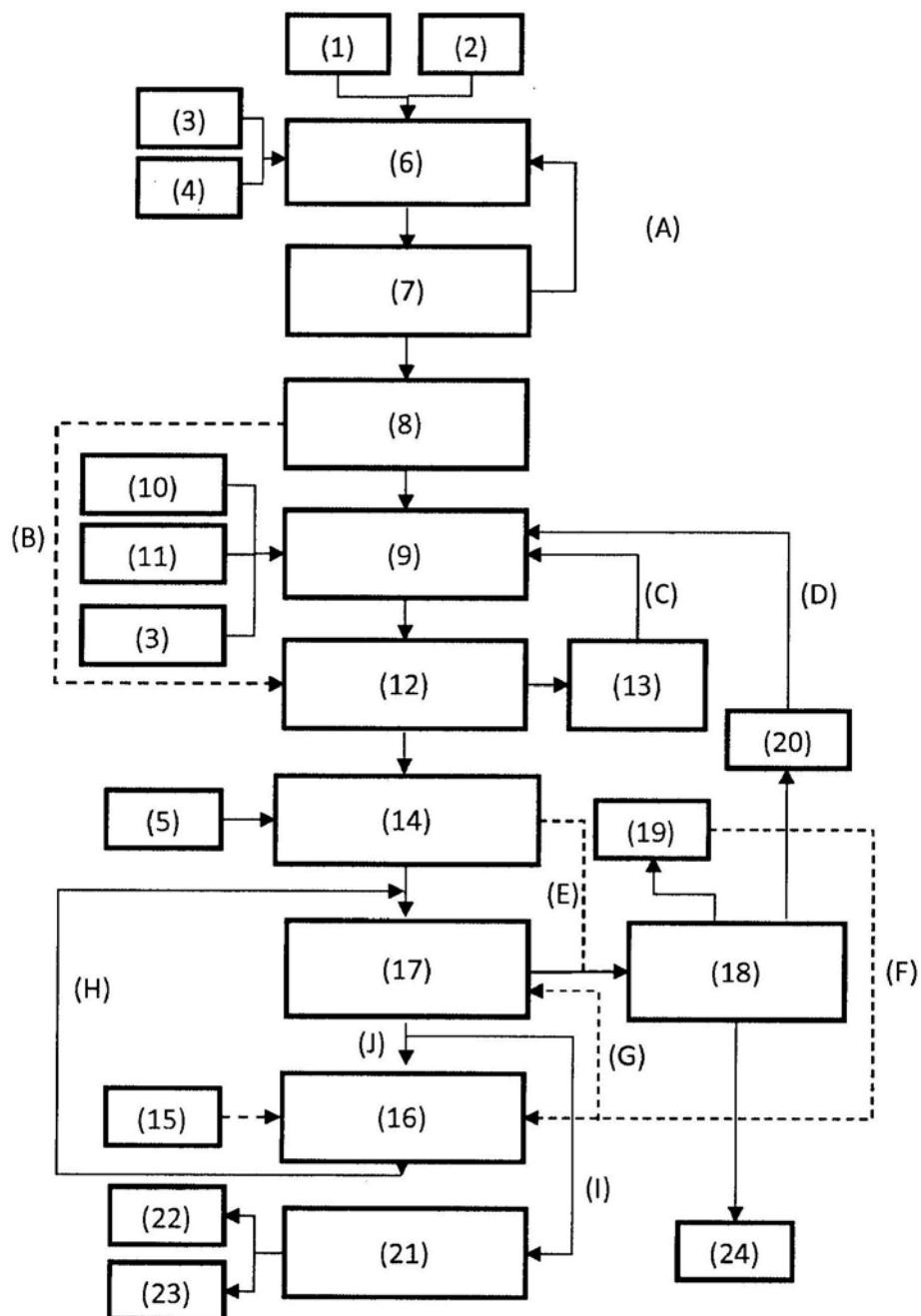


图2

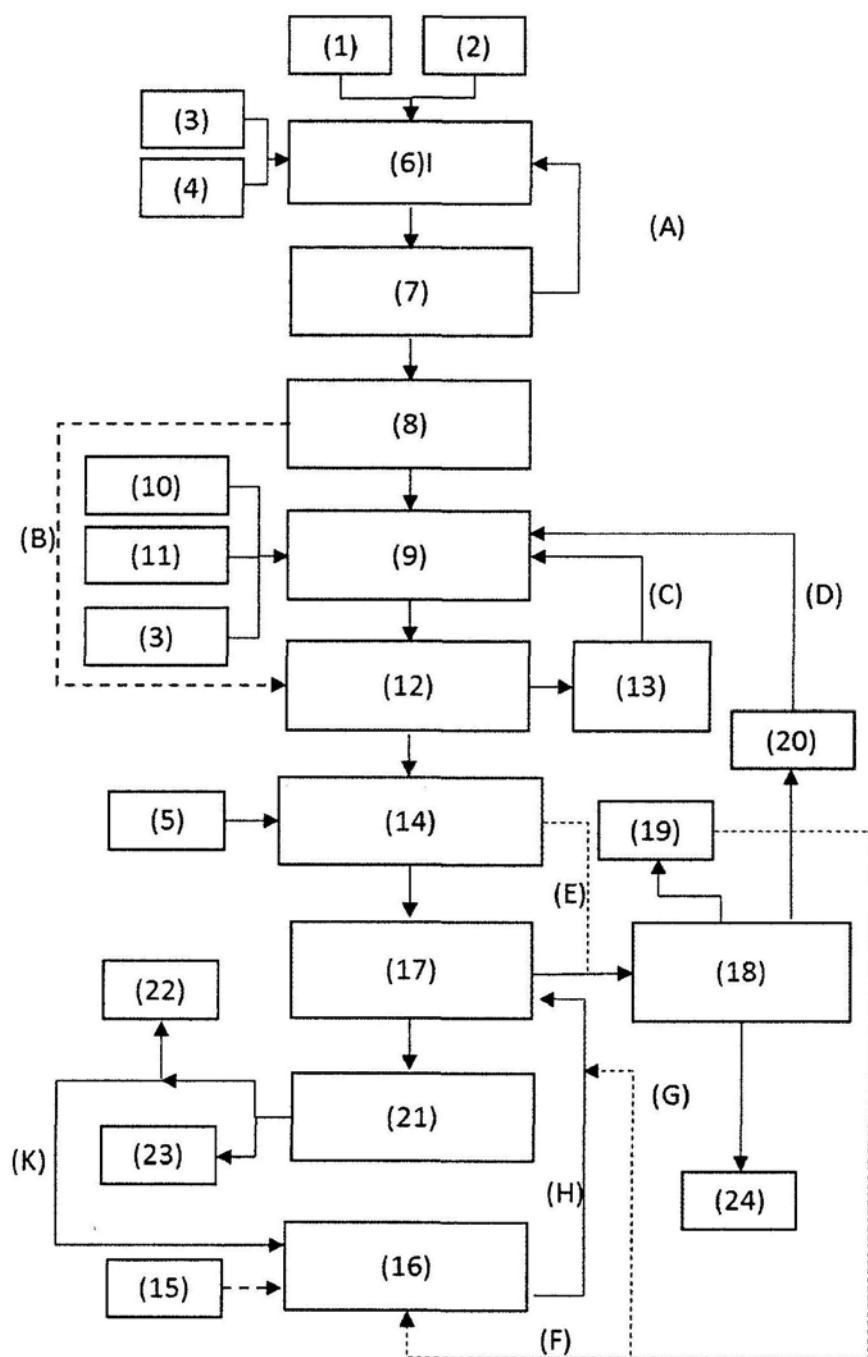


图3