

Optimierte Katalysatoraufarbeitung und -recycling bei der Synthese von Methacrolein

5

Gebiet der Erfindung

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Herstanlage zum Herstellen von Methacrolein aus Formaldehyd und Propionaldehyd in Gegenwart eines homogenen Katalysatorgemisches, welches wenigstens auf einer Säure und einer Base basiert. Ein häufig für diese Synthese eingesetztes Katalysatorgemisch besteht aus einer organischen Säure und einem sekundären Amin. Die Anwesenheit des homogenen Katalysatorgemisches im Reaktionsgemisch
15 ist für das Erzielen einer hohen Ausbeute unbedingte Voraussetzung.

- Bei der Reaktion bzw. in allen Verfahren zur Herstellung von Methacrolein aus Propionaldehyd und Formaldehyd wird neben dem gewünschten Zielprodukt Methacrolein eine flüssige wässrige Phase erhalten, in der das homogene Katalysatorgemisch gelöst vorliegt. Diese wässrige Phase wird
20 teilweise in dem Verfahren recycelt teilweise als hochbelastetes Abwasser beispielsweise in einer Verbrennungsstufe aufwendig entsorgt. Mit der Entsorgung des Abwassers geht das eingesetzte homogene Katalysatorgemisch verloren. Es kann somit nicht wieder für die Reaktion eingesetzt werden und muss mit erheblichem finanziellen Aufwand neu beschafft werden. Zusätzlich werden bei Anwendung von bestimmten sekundären Aminen als Teil des Säure/Base Katalysatorgemisches
25 unerwünschte Folgeprodukte wie beispielsweise Trimethylamin gebildet, die die Aktivität des Katalysatorgemisches verringern, zu unerwünschten weiteren Nebenreaktionen wie beispielsweise die anionisch induzierte Polymerisation von Methacrolein führen können sowie Säureanteil des Katalysatorgemisches als Salz binden.

30

Stand der Technik

- Ein Verfahren zur Herstellung von Methacrolein auf Basis von Propanal und Formaldehyd zur späteren Umsetzung zu MMA ist beispielsweise in WO 2016/042000A1 beschrieben. Bei diesem
35 Methacrolein-Verfahren wird bei einer Feed-Temperatur zwischen 100°C und 150°C und einer maximalen Temperatur von 180°C im Austrag des Rohr- oder Plattenreaktors durchgeführt. Dabei ist der Wassergehalt mit einem Wert zwischen 45 und 85%, sowie das Verhältnis zwischen Amin und Propionaldehyd im Reaktorfeed mit größer 5 mol% angegeben. Der Druck im Reaktor wiederum ist größer als der Siededruck und die Verweilzeit beträgt zwischen 1 und 30 sec. Als
40 Katalysator wird vor allem eine Kombination aus Dimethylamin und Essigsäure verwendet.

Ausbeuten liegen bei ca. 98,3% bei Umsätzen von ca. 99,9%. Das molare Verhältnis von Dimethylamin zu Propionaldehyd im Feed zum Reaktor beträgt 2,5 mol%.

In der EP 3 786 146 wird ein Aufarbeitungsverfahren für den Reaktorausstrag beschrieben. Der Reaktorausstrag wird in einem Flashbehälter entspannt und die Methacrolein-haltige gasförmige Phase wird in einem Kondensator kondensiert. Danach bilden sich in einem Dekanter die Methacrolein-Phase und eine wässrige Phase. Die wässrige „Flash-Phase“ wird in eine Stripp-Kolonne geführt und von Restmengen Methacrolein befreit. Die Brüden dieser Kolonne gelangen in den Kondensator und werden ebenfalls in dem oben genannten Dekanter als Zweiphasensystem gesammelt. Die wässrige Phase am Sumpf der Methacrolein-Kolonne wird zum Teil zum Reaktor recycelt, der Rest als Abwasser ausgeschleust. Optional wird dieses Abwasser mittels Membranverfahren aufkonzentriert und eine katalysatorreiche Phase wieder zum Reaktor zurückgeführt. Der wässrige Rücklauf kann optional auf die Abwasserstrippkolonne zurückgeführt werden. Optional kann diese wässrige Phase auch in einer weiteren Destillationskolonne von Methacrolein abgereichert und als Abwasser ausgeschleust werden.

In der DE 3213681 A1 wird die Herstellung von Methacrolein aus Propionaldehyd und Formalin bei Reaktionstemperaturen von 150 bis 300 °C in flüssiger Phase beschrieben. Die Reaktionszeit beträgt bis zu 25 min. Verwendeter Katalysator ist ebenfalls eine Kombination aus Dimethylamin und Essigsäure.

In der US 4,408,079 wird wiederum die gleiche Reaktion bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 0 bis 150 °C in der Gegenwart von sekundären Amin und Carboxylsäure, Dicarboxylsäure und Polycarboxylsäure beschrieben. Beispiele mit einem Katalysatorsystem aus Diethanolamin und Oxalsäure zeigen Ausbeuten von ca. 94,3%. Grundsätzlich scheinen aber die Verfahren mit Dimethylamin bei höheren Temperaturen höhere Ausbeuten zu liefern. Diese haben auch den Vorteil, dass die Reaktion nicht in aufwendig zu betreibenden Rührreaktoren durchgeführt werden muss.

Insbesondere das Recyclieren des homogenen Katalysators aus sekundären Amin und organischer Säure stellt einen vieldiskutierten Aspekt des Standes der Technik dar. In der bereits zitierten DE 3213682 A1 wird auch eine Katalysatorrecyclierung offenbart: Demgemäß kann bei höherer Aminkonzentration im Sumpfablauf das Wasser teilweise destillativ abgetrennt und die Katalysatorlösung wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Der Wasseranteil in der Katalysatorlösung wird nicht offenbart und auch die mögliche Abtrennung von als Nebenprodukt gebildeten Trimethylamine fehlen hier.

In US 4,408,079 wird das Recyclen des verwendeten Diethanolamins, in Kombination mit Schwefelsäure beschrieben. Hier werden beispielsweise bei ca. 40 °C und einer Rührzeit von 2 h Methacrolein hergestellt. Nach der Abdestillation des Methacroleins wird die verbleibende

Wasserphase weiter als Katalysator verwendet. Die Katalysatorlösung wird ausschließlich durch Entnahme von Wasser regeneriert. Die Abführung weiter Reaktionsprodukte wird nicht erwähnt.

Bei der in gleicher Schrift offenbarten Synthese von Methacrolein mit Diethanolamin und Oxalsäure erfolgt die Reaktion beispielsweise bei ca. 40 °C bis 50 °C. Wasser, eingeführt mit dem Formaldehyd und Reaktionswasser werden nach Abdestillieren von Methacrolein im zweiten Schritt abdestilliert und eine Katalysatorlösung wird erhalten, die wieder eingesetzt werden kann. Reaktion und Recycle werden solange durchgeführt bis das organische Produkt einen Methacroleingehalt von kleiner 90 Gew% aufweist, erst dann erfolgt eine Erneuerung des Katalysatorsystems. Somit kann die Reinheit des Zielproduktes Methacrolein in diesem Prozess nicht konstant bzw. größer 90 Gew% aufrecht erhalten werden möglicherweise infolge Absinken des Propionaldehyd-Umsatzes und Anreichern von Propionaldehyd im Kopf oder möglicherweise infolge Anreichern von unerwünschten Nebenprodukten in Kopf. Es kann somit in diesem Prozess zu einer zu geringen Katalysatordosierung zum Reaktor kommen, da offenbar der Propionaldehyd-Umsatz nicht konstant hoch gehalten werden kann infolge zu geringer Dosierung an Frischkatalysator oder Verlust an aktiven Katalysator. Dies entspricht einer molaren Ausbeute von Methacrolein von 63,4 mol Methacrolein bezogen auf 1 mol sekundäres Amin oder 0,0156 mol Diethanolamin pro mol Methacrolein oder 1,65 g Diethanolamin pro Mol Methacrolein.

Bei dem Verfahren gemäß EP 3 786 146 werden 0,025 mol Dimethylamin bezogen auf 1mol Propionaldehyd eingesetzt. Hier wird eine Ausbeute von 98,3% beschrieben und der spezifische Bedarf an Dimethylamin pro mol Methacrolein beträgt 1,14 g DMA / mol Methacrolein. Die spezifische Einsatzmenge für das Amin ist somit hier deutlich geringer und zumal Dimethylamin deutlich preiswerter im Vergleich zu Diethanolamin ist, ist der Prozess mit Dimethylamin deutlich wirtschaftlicher. Der Vorteil bleibt sogar bestehen, wenn keine Aufarbeitung des Abwassers und Rückgewinnung des Katalysators erfolgt.

Die oben genannten Beispiele sind sämtliche in Batchfahrweise durchgeführt worden. US 4,408,079 beschreibt auch ein kontinuierliches Verfahren. Propionaldehyd und Formaldehyd werden dann in einer Rührkesselskaskade aus zwei Kesseln bei ca. 50°C und einer Verweilzeit von 1,27 h zu Methacrolein umgesetzt. Als Katalysatorsystem wurden Diethanolamin und Oxalsäure in einem Molverhältnis von 2:1 als 60%ige Lösung eingesetzt. Diethanolamin wird dabei equimolar zu Propionaldehyd eingesetzt und die Methacrolein-Ausbeute lag bei 94,2%. Die Katalysatormischung wurde anschließend auf den originalen Stickstoffgehalt und vermutlich Wassergehalt aufkonzentriert und recycelt.

Das in US 4,408,079 offenbarte Verfahren hat entscheidende Nachteile:

- 1) Der höhere Katalysatorverbrauch trotz Recycling

- 2) Der infolge hoher Rückvermischung in den Rührkesseln deutlich geringe Umsatz des Propionaldehyds
- 3) Die im Vergleich zum Strömungsrohr deutlich höheren Investitions- und Wartungskosten für die Rührkesselreaktoren
- 5 4) Es wird nur Wasser bei der Katalysatorkonzentrierung abgeführt. Nebenprodukte, die durch Umsetzung des Sek. Amins entstehen und Hochsieder bleiben offenbar zurück.

Die Lehre der US 4,408,079 umfasst zudem einen Aspekt, dass bei Verwendung niedermolekularer Amine ein mit Aminen vergiftetes Methacrolein erhalten wird, das vor weiterer

10 Verwendung mit hohen Kosten aufwendig aufgearbeitet werden muss. Zusätzlich sind Verluste an Aminen bei dem Konzentrierverfahren, das sich der Abtrennung von Methacrolein anschließt, zu erwarten. Diese steigen mit der Flüchtigkeit der Amine an. Daher sind gemäß der Lehre von US 4,408,079 sekundäre Amine bevorzugt, die einen Siedepunkt von mehr als 130 °C aufweisen. Dimethylamin hat einen Siedepunkt von 3 °C, daher widerspricht eine Katalysatoraufarbeitung

15 einer Dimethylamin-haltigen Lösung mittels Verdampfung / Destillation dieser Lehre.

Diverse Literaturstellen, insbesondere WO 2015/065610, WO 2018/217961, WO 2018/217962, WO 2018/217963 und WO 2018/217964 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem sowie methanolfreiem Methacrolein und dessen weitere Verwendung für die

20 Herstellung von Methacrylsäure und MMA. Als Katalysator wird eine Mischung aus Dimethylamin und Essigsäure verwendet. Das Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen kleiner 20 °C in einem Phasentrenner geleitet und dort getrennt. Die wässrige Phase wird einer Kolonne zugeführt. Der Kopfstrom dieser Kolonne, der vor allem Methacrolein und Methanol enthält wird in unterschiedlicher Art verarbeitet. Die Kolonne weist weiterhin einen Seitenabzug auf, an dem eine

25 Phase mit sehr großem Anteil Wasser abgezogen wird. Das Sumpfprodukt wird zu 10 bis 25% ausgeschleust und zu 75 bis 90% zum Reaktor recycelt. Somit handelt es sich um eine Kombination aus Abtrennung von organischen Komponenten wie Methacrolein oder Methanol und einer Aufkonzentrierung an Katalysator. Ein Recycling ohne Konzentrierung ist hingegen bis dato nicht beschrieben.

30 Die Wassergehalte im Konzentrat liegen bei maximal 85 Gew%. Eine Aussage zum Verbleib von Trimethylamin (TMA) wird nicht gemacht. Dieses Nebenprodukt muss sich bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen im Reaktor unweigerlich bilden. Da nicht erwähnt wird, dass TMA ausgeschleust wird, ist anzunehmen, dass sich TMA im System anreichert. Falls TMA

35 ausgeschleust wird, ist es mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich, dass TMA in das Kopfprodukt mit Methacrolein gelangt. Dies führt unter Umständen zu äußerst unerwünschten Nebenreaktionen bei der Weiterverarbeitung des Methacroleins. Es ist bekannt, dass im alkalischen Bereich Basen stark exotherm mit Methacrolein reagieren.

Nachteilig bei diesem Prozess ist somit die Katalysatorkonzentrierung und die Abtrennung des Methacroleins in einer Stufe. Mit Abtrennung von TMA über Kopf ist mit einer Reaktion von TMA mit Methacrolein zu rechnen, die ggf. analog der Methylo-Synthese sehr exotherm auftreten kann.

- 5 Nachteilig an dem Verfahren ist darüber hinaus, dass der viel zu hohe Wassergehalt in der Konzentrationsstufe nicht erlaubt Trimethylamin auszuschleusen. Damit ist auch mehr Essigsäure gebunden.

Nachteilig an dem Verfahren ist weiterhin, dass der Reaktorausstrag von Temperaturen von mindestens 160 °C auf ca. 20 °C vollständig runtergekühlt wird und dann die erhaltenen flüssigen

- 10 Phasen in der jeweiligen Destillationsstufe wieder auf die Siedetemperatur erhitzt werden müssen. Dies ist energetisch unvorteilhaft.

In EP 2 883 859 wird eine Methacrolein-Synthese beschrieben, bei der Mischungen aus Dimethylamin und Trimethylamin verwendet werden. Beansprucht wird ein Verhältnis von

- 15 sekundären Amin zu tertiären Amin zwischen 20 zu 1 und 1 zu 3. Überraschenderweise wirkt hier TMA entgegen der Lehre im sonstigen Stand der Technik durchaus katalytisch auf die MAL-Synthese, allerdings ist immer eine ausreichend hohe Konzentration von DMA notwendig, um zum gewünschten hohen Umsatz und Selektivität zu kommen. Weiterhin beschreibt EP 2 883 859 mögliche Recyclingverfahren, die vor allem auf nachgeschalteten Membrantrennstufen basieren:

20

Das Abwasser kann hier vor dem Verbrennen über eine zusätzliche Destillation noch weiter abgetrennt werden, um auf diese Weise dieses z.B. mit abgeführtes Produkt zurück in den Reaktionskreislauf oder die Produktaufarbeitung zu leiten. Das Retentat der Membranstufe kann ganz oder teilweise zurück in den Reaktor oder die Aufarbeitung geführt werden. Insbesondere
25 bevorzugt wird die wässrige Phase der Reaktion abgeführt und über ein Membran in zwei Phasen getrennt. Das gewonnene aminhaltige Abwasser wird dann anderweitig, z.B. in einer biologischen Aufarbeitung, entsorgt und das Retentat der Membrantrennung wird teilweise in den Reaktor zurückgeführt. Zusätzlich ist es möglich, das Retentat in einer Destillationsstufe weiter aufzukonzentrieren. Das gewonnene Konzentrat kann dann teilweise in den Reaktor geführt
30 werden.

Weiterhin hier beschrieben und alternativ zur Membrantrennung kann die wässrige Phase der Reaktion abgeführt werden und in einer Destillation getrennt werden. Der so gewonnene Destillationssumpf wird dann zurück in den Reaktor geführt.

- 35 Somit sind verschiedene Konzentrierungsverfahren bzw. deren Kombination bei der Anwendung von Dimethylamin als Katalysator im Stand der Technik beschrieben. Allen Verfahren ist gemein, dass diese das Problem des sich bildenden TMA nicht ausreichend berücksichtigen und dass sich dieses entweder in der Anlage nachteilig anreichert oder dass dieses mit viel Energieaufwand entfernt wird. Hier ist durchaus ein großes Potential für Prozessverbesserungen gegenüber dem
40 Stand der Technik zu sehen.

Das Membranverfahren hat den Nachteil, dass eine Abtrennung von Trimethylamin nicht möglich ist. Die Anreicherung von TMA führt zu den oben genannten Problemen, so dass allenfalls nur eine deutlich geringerer Rückführungsgrad erreicht werden kann. Zusätzlich muss die wässrige Phase
5 zunächst auf ca. 20 bis 40 °C gekühlt werden, was energetisch relativ ungünstig ist.

Zusammengefasst ist festzustellen, dass nach dem Stand der Technik eine Synthese bei erhöhten Temperaturen und Drücken unter Anwendung von Dimethylamin und Essigsäure ein favorisiertes Herstellverfahren für Methacrolein darstellt. Diese Verfahren zeichnen sich insbesondere dadurch
10 aus, dass diese mit besonders hohen Ausbeuten und einem vergleichsweise geringen Verbrauch an sekundärem Amin und Säure durchführbar sind. Trotz des vergleichsweisen geringen Verbrauchs an Katalysator von zum Beispiel ca. 0,025 mol Dimethylamin pro mol Propionaldehyd und ca. 0,0275 mol Essigsäure pro mol Propionaldehyd werden allerdings weiterhin erhebliche Mengen an Katalysator verbraucht.

15 Weiterhin wird im Stand der Technik die parallele Bildung von Trimethylamin bei der Herstellung von Methacrolein als Nebenprodukt bei der Verwendung von Dimethylamin diskutiert. Trimethylamin weist zwar eine gewisse katalytische Aktivität auf, ist allerdings deutlich geringer aktiv und weniger selektiv im Vergleich zu Dimethylamin. Trimethylamin bindet als Base Essigsäure im
20 molaren Verhältnis von 1:1 als Salz und somit kann die salzartig gebundene Säure deutlich verringert nur als Katalysator wirken. Außerdem können unter Umständen durch Trimethylamin unerwünschte Nebenreaktionen induziert werden, die sich nachteilig auf Ausbeute und Betriebsdauer eines Herstellverfahrens für Methacrolein auswirken.

25

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches Verfahren für die Herstellung von Methacrolein aus Propionaldehyd zu finden, welches sich vor allem durch eine hohe Ausbeute und
30 einen geringen Katalysatorverbrauch auszeichnet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dabei insbesondere, den Verbrauch an Dimethylamin und der Säurekomponente wie beispielsweise Essigsäure bei der Herstellung von Methacrolein erheblich zu reduzieren und somit auch hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit der
35 Herstellung von Methacrolein aus C2-Komponenten deutlich zu optimieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es darüber hinaus auch, ein Herstellverfahren für Methacrolein zu entwickeln, welches eine Abtrennung von Trimethylamin ermöglicht. Implizit war es damit Aufgabe, das Verfahren derart durchzuführen, dass bei der Herstellung von Methacrolein

weniger Nebenreaktionen auftreten und der Bedarf an Essigsäure bzw. der Säurekomponente weiter reduziert wird.

- 5 Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Herstellverfahren zu entwickeln, welches zusätzlich zu den obengenannten Aufgaben energieeffizient durchgeführt werden kann. Dies erhöht weiter die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des Prozesses.

- 10 Weitere, nicht explizit genannte Aufgaben, können sich aus den Ansprüchen und der folgenden Beschreibung der Erfindung ergeben, ohne hier explizit aufgeführt zu sein.

Lösung

- 15 Gelöst werden diese Aufgaben durch das zur Verfügung stellen eines neuartigen Verfahrens zur kontinuierlichen Durchführung einer Mannich-Reaktion, bei der aus Formaldehyd und Propionaldehyd mit mindestens einer Säure und Dimethylamin als Katalysatoren Methacrolein in einem Reaktor I hergestellt wird. Dieses neuartige Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass der Austrag des Reaktors I direkt oder indirekt in eine Destillationskolonne I geleitet wird, in der eine Methacrolein-haltige leichtsiedende Phase von einer wässrigen schwersiedenden
- 20 Phase mit einem Wassergehalt größer 85 Gew% getrennt wird. Darüber hinaus kennzeichnet das vorliegende Verfahren, dass diese wässrige, schwersiedende Phase teilweise direkt oder indirekt in eine Destillationskolonne II geleitet wird, aus der der gasförmige Kopfstrom direkt oder indirekt, ganz oder teilweise einem Thermal Oxidizer zugeführt. Die gleichfalls gewonnene flüssige Sumpffphase aus dieser Destillationskolonne II zeichnet sich
- 25 dabei erfindungsgemäß dadurch aus, dass diese einen gegenüber der schwersiedenden, wässrigen Phase der Destillationskolonne I um mindestens 20 Gew%, bevorzugt um mindestens 25 Gew% und ganz besonders um einen Wert zwischen 40 Gew% und 55 Gew% geringeren Wassergehalt aufweist. Erfindungsgemäß wird diese flüssige Sumpffphase direkt oder indirekt ganz oder teilweise in den Reaktor I recycelt.
- 30 Zur Klarstellung sei festgestellt, dass die Formulierung „um mindestens 20 Gew% geringerer Wert“ hier derart zu lesen ist, dass es um einen absoluten Vergleich der Werte geht. Das bedeutet, dass ein um mindestens 20 Gew% geringerer Wert von 85 Gew% Wassergehalt im Rahmen dieser Erfindung einen Maximalwert von 65 Gew% meint.
- 35 Bei der Destillationskolonne II kann es sich um eine Kolonne mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen oder Böden verschiedenster Bauart handeln. Verschiedene Betriebsweisen dieser Kolonnen sind denkbar. Der Feed wird beispielsweise auf den Kopf der Kolonne oberhalb der Packung gegeben und der Gasstrom am Kopf abgezogen. Dabei kann dann die wässrige Sumpffphase am Sumpf abgezogen werden. Der Gasstrom wird in der Regel direkt einem Thermal Oxidizer zugeführt. Dies ist vor allem vorteilhaft, da Restmengen an Methacrolein im Gasstrom ggf.

noch in der alkalischen Phase zu einer unerwünschten Polymerisation nach der Kondensation führen können.

Die Kolonne kann derart betrieben werden, dass der Feed der Kolonne in die Mitte der Kolonne oder an einen anderen Dosierpunkt der Packung zwischen Kopf und Sumpf geführt wird und am Kopf oberhalb der Packung ein wässriger Rücklauf zurückgeführt wird. Dies setzt allerdings eine partielle oder vollständige Kondensation des Kopfproduktes voraus. Mit diesem Vorgehen kann gegebenenfalls ein etwas sauberes Kopfprodukt und ein höherer Rückhalt an Essigsäure erreicht werden.

Als weitere Alternative für die Aufkonzentrierung kann auch eine einstufige oder mehrstufige Verdampfung ohne Packung bzw. Füllkörper durchgeführt werden. Möglicherweise sind die Rückhalte für Essigsäure hierbei zwar vermindert. Allerdings hat eine einfache Verdampferstufe einen deutlich geringen Investition im Vergleich zu einer Destillationskolonne, was wiederum sehr vorteilhaft wäre. In Betracht kommen Rohrbündelverdampfer, Plattenverdampfer und Dünnschichtverdampfer. Diese können mit natürlichem Flüssigkeitsumlauf und Zwangsumlauf betrieben werden.

Die Aufkonzentrierung des Katalysators benötigt Energie, die im allgemeinen als Dampf zur Verfügung gestellt wird. Denkbar ist auch eine mehrstufige Destillation mit anschließender Brüdenverdichtung und Nutzung der verdichteten Brüden in der jeweiligen nachfolgenden Destillationsstufe. Diese Verschaltung ermöglicht eine deutliche Dampfeinsparung. Wirtschaftlich sinnvoll sind im allgemeinen maximal drei Stufen. Das Kondensat kann dann abschließend auch als Abwasser in eine biologische Kläranlage entsorgt werden. Denkbar ist auch eine Aufkonzentrierung des Kondensates mittels Umkehrosmose. Das Konzentrat wird dann verbrannt und das Permeat einer biologischen Abwasserreinigung zugeführt. Eine Möglichkeit, hohe Rückhalte zu erreichen, ist das Kondensat zuvor mittels Essigsäure neutral bzw. schwach sauer einzustellen. Die Trimethylaminsalze haben sehr hohe Rückhalte. Dies kommt dann vor allem in Frage, wenn die Einsparung infolge Verringerung des Energieverbrauches deutlich höher ist im Vergleich zum Aufwand für die zusätzliche Essigsäure.

Bevorzugt wird in dem vorliegenden Verfahren die methacroleinhaltige leichtsiedende Phase der Destillationskolonne I in einem der Destillationskolonne I nachgeschalteten Kondensator I kondensiert. Dabei hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn dieses Kondensat aus dem Kondensator I in einem nachgeschalteten Phasentrenner I in eine flüssige wässrige und flüssige Methacrolein-reiche Phase getrennt wird.

Bei den Kondensatoren handelt es sich im Allgemeinen um Rohrbündelwärmetauscher, in denen das zu kondensierende Produkt im Rohr und das Kühlmedium im Mantel geführt wird. Im Allgemeinen wird Kühlwasser bei ca. 20 bis 40 °C für die Kondensation verwendet. Bei der Kondensation von polymerisierbaren Substanzen wie beispielsweise Methacrolein sollte der Kopf der Kondensatoren mit einer wässrigen Stabilisatorlösung wie z.B. Tempollösung (1 bis 10

gew%ig) besprüht, so dass die Oberfläche der Rohre, an denen polymerisierbare Substanzen wie Methacrolein kondensieren mit Stabilisator benetzt sind und sich bildende polymerisierbare Kondensate in Kontakt mit den Stabilisatoren sind. Außerdem ist es möglich, mehrere Kondensatoren hintereinander mit fallender Kühlmediumvorlauftemperatur einzusetzen, um eine
5 möglichst vollständige Kondensation zu erreichen. Beispielsweise kann der erste Kondensator mit Kühlwasser bei ca. 20 °C und der zweite Kondensator mit Kühlsole bei ca. 4 °C betrieben werden. Das Abgas der Kondensatoren kann einer Verbrennung oder Abgaswäsche zugeführt werden.

Phasentrenner sind im Allgemeinen liegende Behälter, die je nach Bedarf hinsichtlich der gewünschten Trennschärfe der Flüssig-Flüssigtrennung noch mit Trennhilfen wie
10 Koaleszierhilfsmittel oder Filtermedien ausgestattet werden können. In derartigen Apparaten wird die leichte Phase im Allgemeinen in der oberen Zone und die schwere Phase weiter unten aus dem Behälter entnommen. Die Steuerung der Phasengrenze kann im allgemeinen durch Messung mittels einer Sonde durchgeführt werden. Die Lage der Phasengrenze wird über die Veränderung des Abzuges an wässriger Phase gesteuert. Die organische Phase läuft frei ab. Eine weitere
15 Möglichkeit ist es, dass im Phasentrenner noch eine Kammer für die organische Phase angeschlossen ist. Dann läuft die organische Phase über ein Wehr in diese Kammer ab. Üblicherweise wird im Phasentrenner auch mittels einer Belüftungsleitung der Druck ausgeglichen. Normalerweise ist diese Belüftungsleitung an einer Verbrennung oder Abgaswäsche angeschlossen.

20 Zusätzlich oder unabhängig dazu hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der Reaktorausstrag aus Reaktor I erst entspannt und in einen Flash-Behälter geleitet wird. In diesem Flash-Behälter wird dabei eine Methacrolein-reiche Gasphase von einer schwersiedenden wässrigen Flüssigphase getrennt, wobei die Flüssigphase aus dem Flash-Behälter in
25 Destillationskolonne I geleitet werden kann.

Vorteil des Flashbehälters ist eine Abtrennung eines großen Teiles des gasförmigen Produktes bevor der Feed in die Destillationskolonne geleitet wird. Hierdurch wird die Destillationskolonne gashydraulisch weniger belastet und kann somit mit geringerem Durchmesser betrieben werden. Außerdem wird die im Reaktionsablauf als Wärme gespeicherte Energie bei der Entspannung in
30 den Flashbehälter zur Teilverdampfung genutzt.

Der Flashbehälter stellt zusätzlich eine Trennstufe dar und ist bevorzugt derart auszulegen, dass die Gasgeschwindigkeit nicht zu hoch ist. Bei zu hoher Gasgeschwindigkeit wäre mit einem vermehrten Tropfenmitriss zu rechnen und mehr flüssige katalysatorhaltige Phase gelangt in den Kondensator bzw. in den Phasentrenner. Im Allgemeinen werden Flashbehälter bei f-Faktoren
35 kleiner 2 betrieben. Günstig ist es den Flashbehälter mit einer geeigneten Einleitvorrichtung für die flüssige Phase auszustatten, die eine einfache Trennung von der Gasphase und eine gute Benetzung möglichst der gesamten Oberfläche oberhalb des Füllstandes mit Flüssigkeit ermöglicht. Hierdurch wird die Bildung von Ablagerungen an trocknen Stellen oberhalb des mit

Flüssigkeit gefüllten Teils des Flashbehälters vermindert. Eine weitere Möglichkeit ist es den Flashbehälter mit einer Sprühvorrichtung auszustatten, der die Wand oberhalb der flüssigen Phase besprüht und ebenfalls eine Benetzung der Wand mit flüssigem Produkt ermöglicht.

Günstig ist es, den Flashbehälter im oberen Teil mit einem Demister auszustatten. Bei dem
5 Demister handelt es sich um geeignete Drahtgewebe, aber auch andere Ausführungsformen, die tropfenabscheidend wirken, sind möglich. Dieser Demister dient zur Abscheidung und Sammlung von feinen Tropfen. Der Demister sollte in einem geeigneten Abstand vom Level der Flüssigkeit angebracht sein. Günstigerweise kann der Demister auch von oben und unten mit Lösung, die einen Polymerisationsinhibitor (Stabilisator) wie Tempol enthält, besprüht werden.

10 Unabhängig von der sonstigen Ausführung der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn zwischen Destillationskolonne I und der Destillationskolonne II eine Umkehrosmose durchlaufen wird. Mittels dieser Umkehrosmose kann Wasser aus der Sumpfphase der Destillationskolonne I entfernt werden. Solches Wasser ist besonders arm an organischen Bestandteilen und kann daher
15 relativ einfach einer Entsorgung, insbesondere einer biologischen Aufarbeitung zugeführt werden.

Eine Vorschaltung einer Umkehrosmose vor die Destillationsstufe II dient vor allem zur Einsparung von Energie zur Verdampfung von Wasser, da die Menge, die als Permeat im Rahmen der Umkehrosmose entnommen wird, nicht mehr verdampft werden muss. Dies ist vor allem bei hohen Energiepreisen wirtschaftlich interessant. Der Ablauf der Destillationsstufe I enthält Aminsalze,
20 Formaldehyd, Hochsieder und vor allem Wasser. Das Aminsalz hat einen besonders hohen Rückhalt und kann somit im Retentat zurückgehalten werden. Als Membranen sind übliche im Handel erhältliche Module einsetzbar. Die Umkehrosmose kann auch mehrstufig betrieben werden. Im allgemeinen werden die Module mit Rückführung des Retentats aufgebaut. Übliche Drücke der Stufe mit der höchsten Retentatkonzentration liegen bei ca. 80 bis 120 bar. Die Stufe mit der
25 niedrigsten Retentatkonzentration wird im allgemeinen bei einem Druck von 20 bis 50 bar betrieben. Zunächst muss der Ablauf der Destillationsstufe I auf Temperaturen von 20 bis 40 °C gekühlt werden, da Umkehrosmoseanlagen im Allgemeinen in diesem Temperaturbereich betrieben werden. Hierbei kann das die Umkehrosmose verlassende Retentat der ersten Stufe zwecks Energieintegration als Kühlmedium verwendet werden. Zusätzlich kann in weiteren Kühlern
30 Kühlwasser oder Kühlsole verwendet werden.

Bezüglich der weiteren Verarbeitung des Permeats der Umkehrosmose gibt es zwei verschiedene Alternativen als vorteilhafte Ausführungen:

In einer ersten Alternative wird das Permeat der Umkehrosmose, optional zusammen mit einem Teil des Kondensats der Destillationskolonne II in den Kopf einer Destillationskolonne IV geleitet.
35 Dabei wird in dieser Destillationskolonne IV ein Leichtsieder aus einer MMA-haltigen Fraktion entfernt.

- In einer zweiten Alternative kann das Permeat der Umkehrosmose, optional zusammen mit einem Teil des Kondensats der Destillationskolonne II in einen Reaktor II geleitet werden. In diesem Reaktor II werden dabei Acetale thermisch gespaltet. Dieser Reaktor II kann dazu in verschiedenen Formen eingerichtet werden. So kann es sich bei Reaktor II durchaus um eine bei
- 5 entsprechenden Temperaturen im Sumpf betriebene Destillationskolonne handeln. In einem solchen Fall können durchaus Überschneidungen mit der ersten Alternativen oder anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vorliegen. Für diese Ausführungsform ist nur entscheidend, dass in der entsprechenden Anlagenkomponente Temperaturen und Verweilzeiten vorliegen, die eine thermische Spaltung der Acetale in einem relevanten Grad ermöglichen.
- 10 Als weiterhin sehr vorteilhaft hat sich eine bevorzugte Modifikation der vorliegenden Erfindung erwiesen, bei der die im Flashbehälter erhaltene Methacrolein-reiche Gasphase mit der in der Destillationskolonne I erzeugten Gasphase gemeinsam kondensiert wird und in dem Phasentrenner I in eine wässrige Phase und eine organische Phase getrennt wird.
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die zusammen oder aber auch unabhängig von den anderen beschriebenen Ausführungsformen durchgeführt werden kann, wird die wässrige Phase, die im Phasentrenner I erhalten wird, in die Destillationskolonne I zurückgeführt.
- Alternativ dazu kann ganz besonders bevorzugt die in Phasentrenner I erhaltene wässrige Phase, ganz oder teilweise in eine Destillationskolonne I und der andere Teil dieser Phase optional in die
- 20 Destillationskolonne III geleitet werden. Bei dieser Alternative der Leitung in eine Destillationskolonne III wird die wässrige Phase dort in eine Methacrolein-reiche Gasphase und eine Methacrolein-arme Flüssigphase getrennt. Insbesondere wird die dabei erhaltene Methacrolein-reiche Gasphase anschließend in den Kondensator I geleitet.
- Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Kondensation der methacroleinreichen Gasphase aus der
- 25 Destillationskolonne III im Kondensator I gemeinsam mit der methacroleinreichen Gasphase aus dem Flashbehälter und/oder der methacroleinreichen Gasphase der Destillationskolonne I. Dazu können zwei dieser Phasen oder alle drei vorher zusammengeführt und gemeinsam in den Flashbehälter oder getrennt voneinander in den Flashbehälter geleitet werden.
- Bei der Destillationskolonne III kann es sich um eine Kolonne mit Füllkörpern, strukturierten
- 30 Packungen oder Böden verschiedenster Bauart handeln. Verschiedene Betriebsweisen dieser Kolonne sind denkbar. Der Feed wird auf den Kopf der Kolonne oberhalb der Packung gegeben, der Gasstrom am Kopf und die wässrige Sumpfphase am Sumpf abgezogen. Der Gasstrom wird direkt dem Kondensator I zugeführt. Dies ist vorteilhaft, da Restmengen an Methacrolein im Feed so zurückgewonnen werden können.
- 35 Die Kolonne kann derart betrieben werden, dass der Feed der Kolonne in die Mitte der Kolonne geführt wird und am Kopf oberhalb der Packung ein flüssiger Rücklauf zurückgeführt wird. Dies

setzt allerdings eine partielle oder vollständige Kondensation des Kopfproduktes in einem eigenen Kondensator voraus.

Es ist darüber hinaus vorteilhaft, die Methacrolein-arme Flüssigphase aus der Destillationskolonne III in eine aeroben biologische Abwasserreinigung zu führen. Diese Methacrolein-arme

- 5 Flüssigphase ist derart niedrig belastet, dass eine aerobe biologische Abwasserreinigung die bevorzugte Methode zur Entsorgung dieses Stromes darstellt.

So können die Mengen aufzuarbeitenden Abfallwassers bzw. die Menge zuzusetzenden Frischwassers über den Gesamtprozess reduziert werden.

- 10 Ferner erreicht man so den Vorteil, dass die immer noch enthaltenden geringen Mengen an Methacrolein in der oxidativen Veresterung mit einem Alkohol zu einem Methacrylsäureester – insbesondere mit Methanol zu MMA - umgesetzt werden können. Insgesamt wird das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere angewendet, um das gewonnene Methacrolein in einer folgenden, zumeist gemeinsam kontinuierlich betriebenen oxidativen Veresterung (DOE) zu einem Methacrylsäureester, insbesondere zu MMA umgesetzt wird. Dazu wird in der Regel das im
- 15 Phasentrenner I in der organischen Phase erhaltene Methacrolein in den Reaktor für diesen DOE-Schritt geleitet und dort ganz oder teilweise zu z.B. Methylmethacrylat umgesetzt. Die Einleitung dieser organischen Phase aus Phasentrenner I in den DOE-Reaktor kann direkt oder indirekt – d.h. unter Durchlaufen weiterer Reinigungsschritte – erfolgen.

- 20 Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der pH-Wert der wässrigen Phase im Phasentrenner I kleiner ist als der pH-Wert des kondensierten gasförmigen Kopfstroms aus der Destillationskolonne II.

Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn der pH-Wert der kondensierten Gasphase der Destillationskolonne III kleiner ist als der pH-Wert des kondensierten gasförmigen Kopfstroms der Destillationskolonne II.

- 25 Sowohl die Destillationskolonne I wie auch die Destillationskolonne III sollten derart betrieben werden, dass die flüssige Phase im Phasentrenner I einen pH-Wert von deutlich kleiner 7 aufweist. Amine sind dann bei diesem pH-Wert als Salze gebunden und lösen sich nur in sehr geringem Maße in der organischen Methacroleinphase, wodurch ggf. es zu unerwünschten negativen Effekten auf den folgenden Verfahrensschritt der direkten oxidativen Veresterung (DOE),
- 30 insbesondere auf den in der DOE verwendeten Katalysator kommen kann. Derartige Effekte führen zu schlechterer Selektivität und einer verringerten Aktivität des Katalysators. Außerdem kommt es im Fall eines pH-Wertes oberhalb von 7 in der wässrigen Phase des Phasentrenners I zu unerwünschten Reaktionen in der alkalischen wässrigen Phase mit dem gelösten Methacrolein. Dies kann auch an der Grenzfläche mit der organischen Phase auftreten. Dabei würde es sich vor
- 35 allem um die Bildung von Trübungen bzw. einer relativ stabilen weißlichen Schicht zwischen organischer und wässriger Phase handeln. Diese sogenannte Mulmschicht kann sehr stabil sein

- und die sichere Bestimmung der Lage der Phasengrenze derart negativ beeinflussen, dass eine Steuerung des wässrigen Rücklaufes bzw. Zulaufes zur Destillationskolonne I bzw. zur Destillationskolonne III nicht mehr möglich wäre. Reinigungsstillstände mit erheblichen Aufwand und Verlusten wären die Folge. Die Destillationskolonne II sollte daher derart betrieben, dass die
- 5 kondensierte Gasphase eher alkalisch ist, da eine wesentliche Aufgabe dieser Kolonne die Abtrennung von TMA ist.

Bezugszeichenliste

Ströme

- 1 Propionaldehyd-Zulauf
- 10 2 Formaldehyd-Zulauf
- 3 Essigsäure-Zulauf
- 4 Dimethylamin-Zulauf
- 5 Methacrolein-Produktstrom
- 6 Abwasser
- 15 7 Wässriger Rücklauf zur Destillationskolonne I aus Phasentrenner I
- 8 Mischung Propionaldehyd und Formaldehyd
- 9 Zulauf Reaktor
- 10 Ablauf Reaktor
- 11 Ablauf Druckhalteorgan
- 20 12 Wässriger Zulauf aus Flashbehälter zur Destillationskolonne I
- 13 Gasförmiger Zulauf aus Flashbehälter zum Kondensator I
- 14 Gasförmiger Zulauf aus Flashbehälter und Destillationskolonne I zum Kondensator I
- 15 Flüssiger Ablauf aus Kondensator I zum Phasentrenner I
- 16 Gasförmiger Ablauf Destillationskolonne I
- 25 17 Flüssiger Ablauf aus Destillationskolonne I
- 18 Flüssiger Recyclingstrom aus Destillationskolonne I zum Reaktor I
- 19 Wässriger Zulauf zur Destillationskolonne II
- 20 Gasförmiger Ablauf am Kopf Destillationskolonne II
- 21 Sumpfablauf Destillationskolonne II zum Reaktor I
- 30 22 Wässriger Zulauf Destillationskolonne III aus Phasentrenner I
- 23 Gasförmiger Ablauf Destillationskolonne III zu Kondensator I
- 24 Sumpfablauf Destillationskolonne III
- 25 Permeat Umkehrosmoseanlage

Vorrichtungen

- 51 Reaktor I
- 52 Druckhalteorgan
- 53 Flashbehälter
- 5 54 Destillationskolonne I
- 55 Kondensator I
- 56 Phasentrenner I
- 57 Destillationskolonne II
- 58 Destillationskolonne III
- 10 59 Umkehrosmoseanlage I

Zu den Figuren:

- Fig. 1: Erfindungsgemäße Ausführung
- Fig. 2: Ausführung gemäß Vergleichsbeispiel
- 15 Fig. 3: Bevorzugte Ausführung gemäß Anspruch 3
- Fig. 4: Bevorzugte Ausführung gemäß Anspruch 4
- Fig. 5: Bevorzugte Ausführung gemäß Anspruch 8

- 20 Diverse Vorrichtungen, die nichts direkt mit der Erfindung an sich zu tun haben, vom Fachmann aber standartmäßig realisiert würden, sind in den Figuren zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Dies betrifft beispielsweise Pumpen oder Wärmetauscher außer Kondensator I.

25 Beispiele**1 Vergleichsbeispiel**

- 30 54 kg/h Propionaldehyd (Oxea Oberhausen) und 51 kg/h Formaldehyd (55%ig) wurden in einem statischen Mischer gemischt und auf eine Temperatur von ca. 130 °C in einem ölbeheizten Schlangenerhitzer vorgewärmt. Ca. 85 kg/h Sumpfablauf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonnen wurden mit 1,53 kg/h Essigsäure und 2,59 kg/h Dimethylamin (40%ig) gemischt und die erhaltene Katalysator-Mischung wurde ebenfalls auf 130 °C in einer mit Öl beheizten Rohrschlange vorgewärmt. Anschließend wurde in einem weiteren statischen Mischer die Aldehydlösung und die
- 35 Katalysatormischung vermischt und diese Mischung wurde in einen ölbeheizten Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von ca. 8 m geführt. Die Ölvorlauftemperatur betrug 160°C. Der Druck im Reaktor wurde mittels eines unmittelbar dem Reaktor

- nachgeschalteten Ventil auf 30 bar eingestellt. Der Reaktionsaustrag wurde bei einer Temperatur von ca. 167 °C in einen Flash-Behälter entspannt. Die Temperatur im Flash-Behälter betrug dabei ca. 83 °C. Die flüssige Phase wurde auf den Kopf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne mit einer Sulzer Melapak – Packung (ID = 100 mm, Länge = 6,4 m) geführt. Die Gasphase aus dieser
- 5 Kolonne wurde mit der Gasphase aus dem Flash-Behälter vereint, kondensiert und das Kondensat wurde in einen Dekanter geführt. Ca. 66 kg/h Methacrolein mit einer Reinheit von 96,5% wurden erhalten. Die wässrige Phase, die im Dekanter erhalten wurde, wurde mit einem Massenstrom von 30 kg/h auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt. Der Sumpf der Kolonne wurde mittels Zwangsumlauf (Umlauf ca. 600 kg/h) und einem Rohrbündel-Wärmetauscher mit 10 bar Dampf
- 10 beheizt. Die Kolonne wurde bei Normaldruck betrieben. Ca. 44 kg/h des Sumpfablaufes wurden als Abwasser ausgeschleust und ca. 85 kg/h desselben wässrigen Sumpfablaufs wurden zum Reaktor als Recycle zurückgeführt. 0,025 mol Dimethylamin pro Mol Propionaldehyd und 0,027 mol Essigsäure pro Mol Propionaldehyd wurden als Feed zur Anlage eingesetzt. Das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Propionaldehyd im Feed zur Anlage betrug ca. 0,985. Die molare MAL
- 15 Ausbeute betrug ca. 98,5%.

2 Destillationsversuche mit Abwasser aus der Methacrolein-Synthese

- 20 Abwasser aus der Herstellung von Methacrolein entsprechend eine Zusammensetzung wie in Vergleichsbeispiel 1 wurde in einer Kolonne (DN 100, Melapack mit einer Länge von 6,4 m) destilliert. Dabei wurde 30 kg/h Abwasser auf den Kopf der Kolonne gegeben und die erhaltene Gasphase wurde bei ca. 20 °C kondensiert und in einer Destillationsvorlage gesammelt. Der Sumpf der Kolonne wurde mit einem Zwangsumlauf und einem Wärmetauscher mit 10 bar Dampf
- 25 erhitzt. Der Sumpfaustrag wurde gesteuert über Füllstandsmessung aus dem Sumpf entnommen. Die Temperatur wurde an verschiedenen Stellen der Kolonne bestimmt, insbesondere im Sumpf und im Kopf der Kolonne. Der Druck wurde im Kopf und im Sumpf bestimmt. Die Destillationskolonne wurde bei Normaldruck betrieben. Die aufgegebene Dampfmenge wurde entsprechend dem gewünschten Konzentrierungsgrad eingestellt. Der Konzentrierungsgrad gibt
- 30 das Verhältnis aus Feedstrom zu Sumpfstrom an. Der Parameter Konzentrierungsgrad kann an folgendem Beispiel verdeutlicht werden: Bei einem Feedstrom von 30 kg/h, einem Destillatstrom von 27 kg/h und einem Sumpfstrom von 3 kg/h beträgt der Konzentrierungsgrad beispielsweise 10.

- Im Feed, Sumpfstrom und Destillat wurden Trimethylamin (TMA), Dimethylamin (DMA), Essigsäure (ACA), Propionsäure (PRA), Wasser und Hochsieder (HB) bestimmt. Auf Basis der bestimmten
- 35 Massenflüsse und der Analysen wurde die Ausbeute für jede Komponente sowohl für den Sumpfstrom als auch für das Destillat bestimmt. Die Destillationsausbeute ist der Mengenfluss einer Komponente im Destillat bezogen auf den Feedstrom der Komponente zur Kolonne multipliziert mit 100. Die Ausbeute im Sumpf ist der Mengenstrom einer Komponente im

Sumpfstrom bezogen auf den Feedstrom der Komponente zur Kolonne multipliziert mit 100. Die Ausbeuten wurden auf den Feedstrom der jeweiligen Komponente normiert.

Zusätzlich wurden der pH-Wert in allen Strömen (Feedstrom, Sumpfstrom, Destillat) gemessen.

Die beigefügte Tabelle fasst die Ergebnisse der Versuche zur Destillation zusammen.

Nr.	KZ	T [°C]	Sumpf Produkt							Destillate					
			H ₂ O [mas%]	pH	Y DMA [mas%]	Y TMA [mas%]	Y ACA [mas%]	Y PRA [mas%]	Y HB [mas%]	pH	Y DMA [mas%]	Y TMA [mas%]	Y ACA [mas%]	Y PRA [mas%]	Y HB [mas%]
2.1	1,2	100	88,8	6,18	100	96,2	99,0	96,8	98,3	4,95	0,10	3,84	0,96	3,21	1,7
2.2	1,2	100	88,1	6,26	100	96,2	99,1	97,5	99,1	4,97	0,10	3,78	0,93	2,50	0,9
2.3	1,2	99	88,6	6,19	100	96,1	99,0	97,7	99,2	4,95	0,17	3,92	1,00	2,26	0,8
2.4	2,0	100	84,0	5,76	100	91,4	97,5	92,2	76,3	4,75	0,01	8,60	2,47	7,82	23,7
2.5	2,3	101	81,2	5,75	100	97,2	100,0	99,0	76,6	9,59	0,03	2,8	-	1,00	23,4
2.6	2,3	101	81,5	5,75	100	97,3	100,0	99,4	77,0	9,56	0,03	2,7	-	0,64	23,0
2.7	3,3	102	73,7	5,86	100	88,0	100,0	99,3	70,4	9,04	0,09	12,0	-	0,70	29,6
2.8	3,2	102	75,2	5,86	100	78,9	97,1	92,6	72,7	-	0,04	21,1	2,91	7,35	27,3
2.9	5,5	105	59,9	6,08	100	50,3	98,3	95,2	58,9	-	0,22	49,7	1,68	4,82	-
2.10	5,5	105	59,8	6,08	100	49,4	98,4	95,4	62,7	8,79	0,18	50,6	1,64	4,65	-
2.11	8,3	108	43,1	6,09	96,9	9,3	96,8	91,1	62,6	9,34	3,1	90,7	3,2	8,9	37,4
2.12	9,1	109	41,6	6,05	96,7	6,2	96,6	91,2	58,0	9,44	3,3	93,8	3,4	8,8	42,0
2.13	9,4	111	38,9	6,41	95,4	0,7	97,6	94,6	66,9	10,19	4,6	99,3	2,4	5,4	33,1
2.14	9,3	110	38,7	6,43	94,5	0,6	97,7	95,6	67,8	10,31	5,5	99,4	2,3	4,4	32,2
2.15	12,0	115	32,5	6,26	87,4	0,7	97,2	96,2	45,4	9,30	12,6	99,3	2,8	3,8	54,6
2.16	12,0	117	31,4	6,25	87,0	0,3	98,4	-	40,2	9,42	13,0	99,7	1,6	-	59,8
2.17	12,0	117	27,8	6,41	88,0	0,3	98,5	-	49,4	9,39	12,0	99,7	1,5	-	50,6
2.18	12,0	117	27,8	6,41	88,0	0,3	98,5	-	49,4	9,39	12,0	99,7	1,5	-	50,6

5 mas% und Gew% sind im Rahmen der vorliegenden Beschreibung als identische Größen zu verstehen.

Die Destillationsversuche 2.1 bis 2.4 wurden bei relativ niedrigen Konzentrierungsgraden von 1,2 bis 2,0 durchgeführt. Entsprechend lag der Wassergehalt im Sumpfprodukt zwischen 84 Gew% und 89 Gew% und war im Vergleich zu den anderen Versuchen noch recht relativ hoch. Das

10 Destillat zeigte einen pH-Wert von ca. 5 und nur relativ geringe Mengen an Trimethylamin ließen sich über Kopf abtrennen. Dimethylamin konnte fast gar nicht im Destillat gefunden werden. Etwas freie Essigsäure wurde im Destillat gefunden, was zu dem niedrigen pH-Wert führte. Der Rückhalt für Propionsäure im Sumpf liegt größer 90%. Der Sumpf wies einen pH-Wert von ca. 6 auf und lag somit im sauren Bereich.

15 Die Destillationsversuche 2.5 bis 2.10 wurden bei Konzentrierungsgraden von 2,3 bis 5,5 durchgeführt und es wurden Sumpfprodukte mit Wassergehalten von 60 Gew% bis ca. 81 Gew% erhalten. Gemäß der im Stand der Technik diskutierten Konzentrierungsverfahren beträgt der bisher beschriebene Wassergehalt von Konzentraten, die bei der Eindampfung von wässrigen

20 Lösungen aus der Methacrolein-Synthese erhalten wurden, ca. 60 Gew%. Bis zu diesem Wassergehalt konnte weiterhin ein sehr guter Rückhalt an DMA im Sumpf – also eine hohe Sumpfausbeute für DMA erhalten werden, was dem im Stand der Technik offenbarten Lehre der Flüchtigkeit von DMA widerspricht und somit außerordentlich überraschend ist.

Überraschenderweise konnten bis zu 50% des im Feed eingesetzten TMA abgetrennt werden.

25 Dies ist aufgrund der Lehre des Standes der Technik sehr überraschend, da TMA und DMA mit ca. 4°C nur einen relativ geringen Siedepunktunterschied aufweisen. DMA siedet bei Normaldruck bei 7°C während TMA einen Siedepunkt von 2,9°C hat. Allerdings lag noch eine erhebliche Menge an

TMA im Sumpfprodukt vor, so dass weiterhin eine erhebliche Menge an Essigsäure als TMA-Acetat gebunden ist. Überraschenderweise zeigte das Destillat einen pH-Wert von 8,8 bis 9,6 auf und somit handelte es sich bei dem Destillat um eine alkalische Lösung. Der Sumpf wies einen pH-Wert von ca. 6 auf und lag im sauren Bereich. Der Rückhalt der Essigsäure und Propionsäure war größer 95% bzw. größer 90%.

Bei den Destillationsversuchen 2.11 bis 2.14 wurden Konzentrierungsgrade von 8,3 bis 9,4 eingestellt und es wurden Sumpfprodukte mit Wassergehalten zwischen 39 Gew% und 43 Gew% erhalten. Diese Wassergehalte lagen deutlich niedriger als der im Stand der Technik beschriebene Wassergehalt von 60 Gew% in Konzentraten, die bei der Destillation von wässrigen katalysatorhaltigen Lösungen aus der Synthese von Methacrolein erhalten werden. Der Rückhalt von DMA im Sumpf (die Ausbeute im Sumpf) lag weiterhin bei 95% bzw. größer 95%. TMA konnte überraschenderweise zu 90% bzw. zu 99% abgetrennt werden und entsprechend lag mehr freie Essigsäure im Sumpf vor. Die Ausbeute an Essigsäure im Destillat war weiterhin relativ niedrig und lag im Mittel bei ca. 2,7%. Propionsäure konnte weiterhin zu > 91% im Sumpf zurückgehalten werden. Außerdem konnten ca. 32% bis 42% an Hochsieder über das Destillat abgetrennt werden. Das Destillat zeigte einen pH-Wert von 9,3 bis 10,3 und war alkalisch. Der Sumpf wies einen pH-Wert von ca. 6 auf und lag im sauren Bereich.

Bei den Destillationsversuchen 2.15 bis 2.18 wurden abermals der Konzentrierungsgrad erhöht und Sumpfprodukte mit Wassergehalten um ca. 30 Gew% wurden erhalten. Bei diesen relativ niedrigen Wassergehalten ging vermehrt DMA über die Gasphase verloren und die DMA Ausbeute im Kopf betrug deutlich größer 10%. TMA wurde vollständig aus dem Sumpf ausdestilliert. Bei diesen Versuchen konnte auch eine hohe Abtrennung von Hochsieder mit ca. 50% bis 60% erreicht werden. Die Sumpfausbeuten von Essigsäure und Propionsäure waren weiterhin im guten Bereich von größer 90%. Wie bei allen zuvor beschriebenen Beispielen wies der Sumpf eine pH-Wert von ca. 6,4 auf und lag im sauren Bereich. Das Destillat dieser Versuche war alkalisch mit einem pH-Wert von ca. 9,4.

30

3 Kombination Katalysatordestillation und Methacrolein-Synthese

Vergleichsbeispiel 3.1: Es werden 1717 g/h Propionaldehyd mit 1604 g/h bzw. 1595 g/h 55% Formaldehyd umgesetzt. Das verwendete Propionaldehyd enthält ca. 0,2 Gew% Propionsäure. Ohne Betrieb der Katalysatordestillation werden 81 g/h DMA (40 Gew%) und 59,4 g/h Essigsäure (80 Gew%) benötigt. Der Reaktor wird bei einem Wassergehalt im Feed von 56,3% betrieben. Ein Reaktor-Feedverhältnis von 0,075 mol DMA zu mol Propionaldehyd wird eingestellt. Der Reaktor wird bei ca. 160°C betrieben und bietet eine Verweilzeit von ca. 10 sec. Eine 1/8 Zoll-Edelstahlkappilare in einem beheizten Ölbad wird verwendet. Das Reaktorprodukt wird in einen Flash-Behälter entspannt und das flüssige Flash-Produkt wird einer Methacrolein-

- Aufarbeitungskolonne zugeführt. Diese mit Füllkörpern gefüllte Kolonne hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Länge von 1,5 m. Die Gasphase des Flashbehälters sowie das gasförmige Produkt der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne wird einem Kondensator zugeführt. Das Kondensat wird in einem Dekanter in zwei Phasen getrennt. Ca 2,05 kg/h Methacrolein wird am
- 5 Kopf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne erhalten, was einer Ausbeute von ca. 98,3% entspricht. Die wässrige Phase wird wieder auf die Methacrolein-Aufarbeitungskolonne gegeben. Der flüssige Recyclestrom zum Reaktor aus dem Sumpf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne beträgt ca. 3220 g/h. Ca. 1413 g/h Abwasser werden am Sumpf erhalten und in einer Vorlage gesammelt.
- 10 In den Beispielen 3.2 bis 3.5 wird eine Katalysatordestillationskolonne ergänzt (50 mm Durchmesser, Raschig-Ringe, 1,5 m Länge). Diese Kolonne wird mit 90% des Sumpfaustrages der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne am Kopf oberhalb der Packung aus Raschig-Ringe beschickt. Die restlichen 10% des Sumpfaustrages der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne wird als Abwasser
- 15 ausgeschleust und in der Sumpfvorlage gesammelt. Das Destillat der Katalysatordestillationskolonne wird kondensiert und in der Destillatvorlage gesammelt. Das Sumpfprodukt der Katalysatordestillationskolonne wird zum Reaktor zurückgeführt. Die Katalysatordestillationskolonne wird über eine Heizkerze am Sumpf beheizt. Die Heizleistung wird entsprechend des gewünschten Konzentrierungsgrades eingestellt. Der Recyclestrom vom Sumpf
- 20 der Methacrolein-Kolonne, der DMA – Feed und der Essigsäurefeed wird entsprechend der gewünschten Parameter (DMA/PA, Säuren / Amin -Verhältnis sowie Wassergehalt zum Reaktor) eingestellt. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse. Es wird jeweils die gewünschte Methacrolein-Ausbeute von ca. 98,3% erreicht.

Stream	unit	Beispiel				
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Propionaldehyd	[g/h]	1717	1717	1717	1717	1717
Formalin - 55 %ig	[g/h]	1604	1595	1595	1595	1595
Dimethylamin (40%)	[g/h]	81,0	24,1	17,5	18,7	24,8
Essigsäure (80%)	[g/h]	59,4	16,5	6,7	5,7	5,5
Recycle	[g/h]	3220	1917	3398	3440	3365
Zulauf MAL-Kolonne	[g/h]	3724	3746	3753	3752	3751
Rücklauf MAL-Kolonne	[g/h]	819	824	826	825	825
Methacrolein	[g/h]	2048	2060	2064	2064	2063
Sumpf Produkt MAL-Kolonne	[g/h]	4633	4954	5037	4919	4787
Abwasser	[g/h]	1413	304	164	148	142
Gasphase Catalyst Destillation	[g/h]	-	1003	1123	1139	1152
Sumpf Produkt Katalysator Destillation	[g/h]	-	1730	353	191	128
Wasser Gehalt Sumpfprodukt MAL Kolonne	[mas%]	91,5	89	89	89	90
Wassergehalt Sumpfprodukt Katdestillation	[mas%]	-	84	61	44	32
Differenz	[mas%]	-	5	28	46	59
Wassergehalt Reaktor Feed	[mas%]	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3
DMA / PA Reaktorfeed	mol/mol	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
Säuren / Aminen Reaktorfeed	mol/mol	1,16	1,17	1,16	1,16	1,17
pH-Wert wäss. Phase Dekanter		5,5	5,4	5,5	5,4	5,6
pH-Wert Destillat Katdestillation		-	5	9,1	9,0	9,2
Ersparnis DMA Zugabe	%	-	70,3	78,4	77,0	69,4
Ersparnis Essigsäure Zugabe	%	-	72,2	88,8	90,5	90,7

Das Beispiel 3.1 ist ein Beispiel ohne Katalysatordestillation. Der Wassergehalt im Sumpf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne beträgt 91,5 Gew%.

- 5 Bei Beispiel 3.2 bis 3.5 wird die Methacrolein Synthese mit einer Katalysatordestillation betrieben. Es wird der Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation variiert. Der Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation beträgt 84 Gew% (Beispiel 3.2), 61 Gew% (Beispiel 3.3), 44 Gew% (Beispiel 3.4) und 32 Gew% (Beispiel 3.5).
- 10 Bei zu hohen Wassergehalten von ca. 84 Gew% im Sumpf der Katalysatordestillation bzw. bei einer relativ niedrigen Differenz zwischen Wassergehalt im Sumpfprodukt der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne und dem Wassergehalt im Sumpf der Katdestillation von 5 Gew% können bei Beispiel 3.2 ca. 70% Essigsäure und DMA eingespart werden. Bei einem Wassergehalt von 84 Gew% im Sumpf der Katalysatordestillation ist das Destillat noch schwach sauer und könnte ohne negative Auswirkungen in Kontakt mit Methacrolein kommen.
- 15

- Bei Beispiel 3.3 beträgt die Differenz zwischen dem Wassergehalt des Sumpfes der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne und dem Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation 28 Gew%. Ca. 78,4% DMA und 88,8% Essigsäure können in diesem Beispiel im Vergleich zu Vergleichsbeispiel
- 20 3.1 eingespart werden, was ein erhebliches Ersparnis bedeutet. Der Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation beträgt 61 Gew% und ein alkalisches Destillat mit einem pH-Wert von ca. 9 wird in der Katalysatordestillationskolonne gewonnen.

Bei Beispiel 3.4 beträgt die Differenz zwischen dem Wassergehalt des Sumpfes der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne und dem Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation ca. 46 Gew%. Mit ca. 77% DMA und ca. 90,5% Essigsäure können in diesem Beispiel im Vergleich zu Vergleichs-

5 beispiel 3.1 weiterhin erhebliche Mengen an Katalysator eingespart werden. Der Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation beträgt 44 Gew% und ein alkalisches Destillat mit einem pH-Wert von ca. 9 wird gewonnen.

Bei Beispiel 3.5 beträgt die Differenz zwischen dem Wassergehalt des Sumpfes der Methacrolein-

10 Aufarbeitungskolonne und dem Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation ca. 59 Gew%. Mit ca. 69,4% DMA und ca. 90,4% Essigsäure können in diesem Beispiel im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 3.1 weiterhin erhebliche Mengen an Katalysator eingespart werden. Allerdings ist das Ersparnis an Katalysator im Vergleich zu Beispiel 3.4 leicht verringert. Der Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation beträgt 32 Gew% und ein alkalisches

15 Destillat mit einem pH-Wert von ca. 9 wird gewonnen. Bei zu hohen Konzentrierungsgraden wird deutlich vermehrt DMA in den Kopf der Katdestillation ausgeschleust.

4 Kombination Katalysatordestillationskolonne mit Seitenstromkolonne bei der

20 **Methacrolein-Synthese**

Die Anlage bestehend aus Methacrolein-Synthese und Katalysatordestillation wird um eine Kolonne zur Destillation eines Teiles der wässrigen Phase des Dekaners ergänzt. Diese Kolonne, die erfindungsgemäß der Destillationskolonne III entspricht und im folgenden auch

25 Seitenstromkolonne genannt wird, soll vor allem Restmengen an Methacrolein (ca. 5%) aus der wässrigen Phase des Dekaners ausstreifen. Der andere Teil der wässrigen Phase, die im Dekanter gewonnen wird, wird weiterhin der Methacrolein-Aufarbeitungskolonne zugeführt.

Der gasförmige Kopfstrom dieser Kolonne wird dem Kondensator zugeleitet, in dem auch die gasförmigen Ströme der Methacroleinaufarbeitungskolonnen und des Flashbehälters eingeleitet werden. Der wässrige Sumpfstrom der Destillationskolonne III wird in einer Sumpfvorlage gesammelt. Die folgende Tabelle zeigt die Beispiele (4.1 bis 4.3) der Kombination aus

5 Destillationskolonne III mit der Katalysatordestillation bei der Methacrolein-Synthese. Zum Vergleich sind die Beispiele 3.1 und 3.4 dargestellt.

Stream	unit	Beispiel				
		3.1	3.4	4.1	4.2	4.3
Propionaldehyd	[g/h]	1717	1717	1717	1717	1717
Formalin - 55 %ig	[g/h]	1604	1595	1595	1595	1595
Dimethylamin (40%)	[g/h]	81,0	18,7	17,2	16,2	13,6
Essigsäure (80%)	[g/h]	59,4	5,7	5,0	4,8	3,6
Recycle	[g/h]	3220	3440	3574	3699	4227
Zulauf MAL-Kolonnen	[g/h]	3724	3752	3730	3732	3739
Rücklauf MAL-Kolonnen	[g/h]	819	825	821	821	823
Methacrolein	[g/h]	2048	2064	2051	2052	2057
Sumpf Seitenstromkolonne	[g/h]	-	-	253	421	760
Sumpf Produkt MAL-Kolonnen	[g/h]	4633	4919	4778	4719	4864
Abwasser	[g/h]	1413	148	120	102	64
Gasphase Catalyst Destillation	[g/h]	-	1139	911	758	450
Sumpf Produkt Katalysator Destillation	[g/h]	-	191	173	159	123
Wasser Gehalt Sumpfprodukt MAL Kolonne	[mas%]	91,5	89	88	87	83
Wassergehalt Sumpfprodukt Katdestillation	[mas%]	-	44	44	44	44
Differenz	[mas%]	-	46	44	43	40
Wassergehalt Reaktor Feed	[mas%]	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3
DMA / PA Reaktorfeed	mol/mol	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
Säuren / Aminen Reaktorfeed	mol/mol	1,16	1,16	1,16	1,17	1,16
pH-Wert wäss. Phase Dekanter		5,5	5,4	5,5	5,4	9,0
pH-Wert Destillat Katdestillation		-	9	9,1	9,0	9,2
Ersparnis DMA Zugabe	%	-	77,0	78,8	80,0	83,2
Ersparnis Essigsäure Zugabe	%	-	90,5	91,6	92,0	94,0
Ersparnis Dampfbedarf Katalysatordestillation	%	-	-	13,4	22,3	40,5

Beispiel 3.1 ist das Vergleichsbeispiel ohne Katalysatordestillation und in Beispiel 3.4 wird eine

10 Katalysatordestillation mit der Methacroleinsynthese kombiniert und ein Wassergehalt im Sumpf der Katalysatordestillation von ca. 44 Gew% wird erreicht. Beispiele 4.1 bis Beispiel 4.3 geben Beispiele wieder bei denen eine Destillationskolonne III, in der teilweise die wässrige Phase aus dem Dekanter separat aufgearbeitet wird, mit einer Methacroleinsynthese mit Katalysatordestillation kombiniert wird. In diesen Beispielen werden verschiedene Mengen an Seitenstrom gewonnen.

15

Bei Beispiel 4.1 werden ca. 253 g/h am Sumpf der Destillationskolonne III gewonnen und im Vergleich zu dem Beispiel 3.4 ist der Wassergehalt im Sumpf der Methacrolein-

Aufarbeitungskolonnen mit ca. 88 Gew% geringer im Vergleich zu Beispiel 3.4. Mit der erhöhten Aufkonzentrierung im Sumpf der Methacrolein-Aufarbeitungskolonnen wird der gasförmige Strom,

20 der in der Katalysatordestillation gewonnen wird, verringert. Da pro Tonne gasförmiger Strom aus

- dieser Stufe ca. 1 t Dampf benötigt werden, bedeutet dies eine Dampfeinsparung um ca. 13,4% im Vergleich zu Beispiel 4.1. Dabei wird der Dampfverbrauch der Destillationskolonne III mit berücksichtigt. DMA Ersparnis beträgt ca. 78,8% und das Ersparnis an Essigsäure beträgt 91,6%. Somit kann im Vergleich zu Beispiel 3.4 durch den Einsatz der Destillationskolonne III der
- 5 Katalysatorverbrauch weiter reduziert werden bei einem deutlichen Ersparnis an Dampf. Bei dem in dem Beispiel 4.1 eingestellten Wassergehalt im Sumpf der Methacroleinaufarbeitungskolonnie von 88 Gew% ist die wässrige Phase im Dekanter weiterhin mit einem pH-Wert von ca. 5,5 leicht sauer.
- 10 Bei Beispiel 4.2 werden ca. 421 g/h am Sumpf der Destillationskolonne III gewonnen und im Vergleich zu dem Beispiel 3.4 ist der Wassergehalt im Sumpf der Methacroleinaufarbeitungskolonnie mit ca. 87 Gew% etwas geringer im Vergleich zu Beispiel 3.4. Mit der erhöhten Aufkonzentrierung im Sumpf der Methacroleinaufarbeitungskolonnie wird der gasförmige Strom, der in der Katalysatordestillation gewonnen wird, deutlich verringert. Da pro Tonne gasförmiger Strom aus dieser Stufe
- 15 ca. 1 t Dampf benötigt werden, bedeutet dies eine Dampfeinsparung um ca. 22,3% einschließlich der Dampfmenge, die der Destillationskolonne III zugeführt wird, im Vergleich zu Beispiel 4.1. Das DMA Ersparnis beträgt ca. 80% und das Ersparnis an Essigsäure beträgt 92%. Somit kann im Vergleich zu Beispiel 3.4 durch den Einsatz der Destillationskolonne III der Katalysatoreinsatz weiter reduziert werden bei deutlich reduzierten Dampfverbrauch. Bei dem in dem Beispiel 4.2
- 20 eingestellten Wassergehalt im Sumpf der Methacroleinaufarbeitungskolonnie von 87 Gew% ist die wässrige Phase im Dekanter weiterhin mit einem pH-Wert von ca. 5,4 leicht sauer.
- Bei Beispiel 4.3 wird der Sumpfstrom der Destillationskolonne III weiter erhöht und ca. 760 g/h werden am Sumpf der Destillationskolonne III entnommen. Dies erhöht die Aufkonzentrierung im
- 25 Sumpf der Methacroleinaufarbeitungskolonnie und der Wassergehalt im Sumpf dieser Kolonne sinkt auf einen Wert von 83 Gew% ab. Dies führt zu einem vermehrten Austrag von TMA und eine alkalische wässrige Phase im Methacrolein-Dekanter wird erhalten. Der pH-Wert beträgt ca. 9. Durch das alkalische Destillat können im Dekanter stark vermehrt polymere Ablagerungen auftreten und auch an der Phasengrenze zwischen Methacrolein und wässriger Phase vermehrt
- 30 weißliche Ablagerungen (sog. Mulmschicht) beobachtet werden. Bei längerfristigen Betrieb der Anlage ist mit vermehrten Problemen aufgrund dieser Ablagerungen zu rechnen. Zwar ermöglicht der relativ hohe Aufkonzentrierungsgrad in der Methacroleinaufarbeitungsstufe eine hohe Dampfersparnis von 40,5% und erhöhte DMA und Essigsäureeinsparungen von 83,2% und 94%, allerdings ist aufgrund der vermehrten polymeren Ablagerungen mit einer deutlich verringerten
- 35 Verfügbarkeit der Anlage aufgrund sehr stark vermehrter Reinigungsstillstände zu rechnen.

Ansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung einer Mannich-Reaktion, bei der aus Formaldehyd und Propionaldehyd mit mindestens einer Säure und Dimethylamin als Katalysatoren Methacrolein in einem Reaktor I hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Austrag des Reaktors I direkt oder indirekt in eine Destillationskolonne I geleitet wird, in der eine Methacrolein-haltige leichtsiedende Phase von einer wässrigen schwersiedenden Phase mit einem Wassergehalt größer 85 Gew% getrennt wird, und dass die wässrige, schwersiedende Phase teilweise direkt oder indirekt in eine Destillationskolonne II geleitet wird, aus der der gasförmige Kopfstrom direkt oder indirekt, ganz oder teilweise einem Thermal Oxidizer zugeführt wird und die flüssige Sumpffphase mit einem gegenüber der schwersiedenden, wässrigen Phase der Destillationskolonne I um mindestens 20 Gew% geringeren Wassergehalt in den Reaktor I ganz oder teilweise recycelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrolein-haltige leichtsiedende Phase der Destillationskolonne I in einem der Destillationskolonne I nachgeschalteten Kondensator I kondensiert wird, und das Kondensat aus diesem Kondensator in dem nachgeschalteten Phasentrenner I in eine flüssige wässrige, Methacrolein-arme Phase und flüssige Methacrolein-reiche Phase getrennt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktorausstrag aus Reaktor I erst entspannt und in einen Flash-Behälter geleitet wird, in diesem Flash-Behälter eine Methacrolein-reiche Gasphase von einer schwersiedenden wässrigen Flüssigphase getrennt wird, und dass die Flüssigphase in Destillationskolonne I geleitet wird
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Destillationskolonne I und der Destillationskolonne II eine Umkehrosmose durchlaufen wird, mittels derer Wasser aus der Sumpffphase der Destillationskolonne I entfernt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat der Umkehrosmose, optional zusammen mit einem Teil des Kondensats der Destillationskolonne II in den Kopf einer Destillationskolonne IV geleitet wird, mittels derer Leichtsieder aus einer MMA-haltigen Fraktion entfernt werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat der Umkehrosmose, optional zusammen mit einem Teil des Kondensats der Destillationskolonne II in einen Reaktor II geleitet werden, in dem Acetale thermisch gespalten werden.
- 5 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die im Flashbehälter erhaltene Methacrolein-reiche Gasphase mit der in der Destillationskolonne I erzeugten Gasphase gemeinsam kondensiert, und in dem Phasentrenner I in eine wässrige Phase und eine organische Phase getrennt wird.
- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase, die im Phasentrenner I erhalten wird, in die Destillationskolonne I ganz oder teilweise zurückgeführt wird und optional teilweise in eine Destillationskolonne III geleitet wird, wo diese wässrige Phase in eine Methacrolein-reiche Gasphase und eine Methacrolein-arme Flüssigphase getrennt wird, wobei die Methacrolein-reiche Gasphase anschließend in den Kondensator I geleitet wird.
- 15 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dass die Methacrolein-arme Flüssigphase aus der Destillationskolonne III eine aeroben oder anaeroben biologischen Abwasserreinigung zugeführt oder direkt oder indirekt in einen Reaktor zur oxidativen Veresterung von Methacrolein geleitet wird.
- 20 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Sumpfphase der Destillationskolonne II einem gegenüber der schwersiedenden, wässrigen Phase der Destillationskolonne I um einen Wert zwischen 40 Gew% und 55 Gew% geringeren Wassergehalt aufweist.
- 25 11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Phase im Phasentrenner I kleiner ist als der pH-Wert des kondensierten gasförmigen Kopfstroms aus der Destillationskolonne II.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der kondensierten Gasphase der Destillationskolonne III kleiner ist als der pH-Wert des kondensierten gasförmigen Kopfstroms der Destillationskolonne II.