

Verfahren zur Eliminierung störender Nebenprodukte in der direkten oxidativen Veresterung von Methacrolein

5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein optimiertes Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat, wobei dieses MMA und daraus hergestellte Polymere sich durch einen sehr geringen Gelbwert auszeichnen. Das MMA wird dabei erfindungsgemäß durch
10 direkte oxidative Veresterung von Methacrolein hergestellt.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine optimierte Aufarbeitung des Reaktorausstrags der oxidativen Veresterung von Methacrolein, mittels derer besonders färbende Nebenprodukte entfernt bzw. abgebaut werden, ohne deutliche MMA Verluste
15 zu haben.

Stand der Technik

Methylmethacrylat wird in großen Mengen zur Herstellung von Polymeren und
20 Copolymeren mit anderen polymerisierbaren Verbindungen eingesetzt. Weiterhin ist Methylmethacrylat ein wichtiger Baustein für diverse, auf Methacrylsäure (MAS) basierenden Spezialester, die durch Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden können. Hieraus ergibt sich ein großes Interesse an möglichst einfachen, wirtschaftlichen und umweltschonenden Herstellungsverfahren für diesen
25 Ausgangsstoff. Dabei ist es besonders von Interesse, Methylmethacrylat (MMA) oder andere Alkylmethacrylate zur Verfügung zu stellen, die bei der Polymerisation zu geringen Gelbfärbungen führen.

MMA wird heute mittels diverser Verfahren, die von C₂- C₃- oder C₄-Bausteinen
30 ausgehen, hergestellt. In einem als besonders effizient geltenden Verfahren wird MMA durch Oxidation von Isobutylen oder tert-Butanol mit Luftsauerstoff in der Gasphase am heterogenen Kontakt zu Methacrolein und anschließender oxidativer Veresterungsreaktion von Methacrolein unter Verwendung von Methanol erhalten. Dieses von ASAHI entwickelte Verfahren ist unter anderem in den Druckschriften US 5,969,178
35 und US 7,012,039 beschrieben. Nachteil dieses Verfahrens ist insbesondere ein sehr

hoher Energiebedarf. In einer Weiterentwicklung des Verfahrens wird das Methacrolein in der ersten Stufe aus Propanal und Formaldehyd gewonnen. Ein solches Verfahren ist in WO 2014/170223 beschrieben.

- 5 In US 5,969,178 ist ein solches Verfahren zur oxidativen Umsetzung von Isobuten oder tert-Butanol zu Methacrolein und die folgende oxidative Veresterung zu MMA beschrieben. In dieser zweiten Stufe wird eine flüssige, im Wassergehalt reduzierte Mischung aus Methacrolein und Methanol mit molekularem Sauerstoff und einem Palladiumkatalysator umgesetzt, wobei dieser zumeist auf einem Träger als Palladium-
10 Blei-Katalysator vorliegt. Aus dem Rohprodukt der oxidativen Veresterung wird darauf in einer ersten Destillationsstufe ein Gemisch aus Methacrolein und Methanol als Kopfkondensat einer Rektifikationskolonne abgetrennt, während über Kopf als Brüden leichtsiedende Bestandteile, die beispielsweise Aceton enthalten, entfernt werden. Der MMA-haltige und Methacrolein-arme Sumpf wird darauf in eine zweite Destillationsstufe
15 geführt, wobei dem Kopfrücklauf dieser zweiten Destillationsstufe ein gesättigter Kohlenwasserstoff, welcher z.B. aus Hexan, Heptan, Oktan und deren Isomere ausgewählt wird, zugegeben wird. Dieser gesättigte Kohlenwasserstoff bildet mit dem Methanol in der zweiten Destillationsstufe ein Azeotrop – beispielsweise das Methanol / n-Hexan Azeotrop mit einem Siedepunkt bei 49,9 °C – wodurch das Methanol von der
20 MMA-haltigen Phase, die im Sumpf verbleibt, getrennt wird. Weiterhin bildet auch Wasser mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff ein Azeotrop, wie beispielsweise das Wasser / n-Hexan Azeotrop mit einem Siedepunkt bei 61,6 °C, und wird ebenfalls vom MMA abgetrennt. Im Sumpf der Destillationskolonne verbleibt ein Roh-MMA, das neben dem MMA noch weitere Schwersiederprodukte, wie z.B. Methacrylsäure enthält. Am Kopf der
25 zweiten Destillationsstufe werden die beiden Azeotrope von Methanol respektive Wasser mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff kondensiert und in einen Phasentrenner geleitet. Diesem Kondensat-Strom kann bei Bedarf frischer, gesättigter Kohlenwasserstoff in Form eines „Make-Ups“ zugegeben werden. Die obere Phase im Phasentrenner enthält hauptsächlich den gesättigten Kohlenwasserstoff und wird als Rücklauf auf die zweite
30 Destillationsstufe zurückgefahren. Die untere Phase im Phasentrenner wird in eine dritte Destillationsstufe geleitet, wo als Sumpfprodukt ein Gemisch aus Methanol und Wasser erhalten wird. Dieses Gemisch kann dann einer Entwässerung zwischen Isobuten oder tert-Butanol Oxidation zu Methacrolein und der eigentlichen direkten oxidativen Veresterung zugeführt werden, wodurch die Wassermenge in der direkten oxidativen
35 Veresterung reduziert wird.

Das Kopfprodukt der dritten Destillationsstufe besteht aus den beiden Azeotropen von Methanol respektive Wasser mit dem eingesetzten, gesättigten Kohlenwasserstoff und wird in kondensierter Form in den Phasentrenner zurückgeführt.

- 5 Damit werden die Edukte der direkten oxidativen Veresterung direkt oder indirekt rezykliert und das Roh-MMA kann abschließend auf eine Verkaufsqualität aufgereinigt werden.

- 10 In der Schrift US 5,969,178 wird noch eine alternative Ausführungsform zur Rückführung der Edukte offenbart. Dabei wird das Reaktionsprodukt aus der direkten, oxidativen Veresterung in eine erste Destillationskolonne geleitet, wobei der Feed Zulauf auf die Kolonne sich in etwa in der Mitte der Kolonne befindet. In dieser Destillationskolonne wird als Kopfkondensat ein Gemisch aus unter anderem Methanol, Methacrolein, MMA und Wasser erhalten. Über Kopf als Brüden können wie zuvor leichtsiedende Bestandteile, die beispielsweise Aceton enthalten, entfernt werden. Das Kopfkondensat ist eine
- 15 Konsequenz aus den beiden Azeotropen von Methacrolein und Methanol mit einem Siedepunkt von 58,0 °C und MMA und Methanol mit einem Siedepunkt von 64,5 °C. Analog der vorherigen Ausführungsform kann dieses Kopfdestillat dann in die Entwässerung zwischen Isobuten oder tert-Butanol Oxidation zu Methacrolein und der eigentlichen direkten oxidativen Veresterung zugeführt werden, jedoch muss in diesem
- 20 Fall das MMA separat aus dem Sumpfprodukt der Entwässerung zurückgewonnen werden, da ansonsten die Ausbeute an methacrylischem Produkt sinkt.

- Das Sumpfprodukt der ersten Destillationskolonne enthält neben MMA noch Wasser und Schwersiederprodukte, wie z.B. Methacrylsäure. Dieses Sumpfprodukt wird nach Abkühlung phasengetreunt und die organische, MMA-haltige Phase einer konventionellen
- 25 Aufarbeitung zur Entfernung von Schwer- und Leichtsiederprodukten unterzogen, um eine kommerzielle MMA Qualität zu erhalten. Die wässrige Phase wird verworfen, wodurch ein Ausbeuteverlust in Form von in Wasser gelöstem MMA respektive Methacrylsäure entsteht.

- 30 In US 7,012,039 wird eine etwas abweichende Aufarbeitung des Reaktorausgangs der oxidativen Veresterung offenbart. Hier wird in einer ersten Destillationsstufe über Siebböden Methacrolein über Kopf abdestilliert und die wässrige, MMA haltige Mischung aus dem Sumpf in einen Phasenseparator geleitet. In diesem wird die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 eingestellt. Die Trennung des
- 35 schwefelsauren Wassers von der organischen bzw. Öl-Phase erfolgt dann mittels

- Zentrifugation. Diese Öl-Phase wird in einer weiteren Destillation in hochsiedende Bestandteile und eine MMA haltige Phase, welche über Kopf abgezogen wird, getrennt. Die MMA haltige Phase wird danach in einer dritten Destillation von niedrigsiedenden Bestandteilen getrennt. Darauf folgt noch eine vierte Destillation zur endgültigen
- 5 Reinigung.
- Problematisch an diesem Verfahren ist die Schwefelsäure, die in großen Mengen zugegeben werden muss und in Teilen der Anlage korrosiv wirken kann. Entsprechend müssen diese Teile, wie insbesondere der Phasenseparator, der als Zentrifuge beschrieben ist, oder auch die zweite Destillationskolonne aus dafür geeigneten
- 10 Materialien gefertigt sein. Weiterhin schweigt auch die US 7,012,039 über den Umgang mit der gleichsam anfallenden Methacrylsäure oder dem im Produkt verbleibenden restlichen Methanol. Es ist jedoch zu vermuten, dass die erstgenannte in den Destillationsstufen mit abgetrennt wird, während das Methanol nur teilweise mit dem Methacrolein gewonnen und zurückgeführt werden kann, während der Rest
- 15 wahrscheinlich in der dritten Destillationsstufe verloren geht. Das Verfahren per se ist problematisch bezüglich der Herstellung von spezifikationsgerechtem sowie farblosem MMA, insbesondere durch die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein als ersten Verfahrensschritt, da dort signifikante Anteile Diacetyl in der Gasphase erzeugt werden; Diacetyl ist ein bekannter Gelbfärber für MMA und daraus hergestelltes PMMA, dessen
- 20 Spurenkonzentration akribisch kontrolliert werden muss. Weiterhin gibt es in diesem Stand der Technik keinen Hinweis darauf in welchen Mengen Acetale des Methacroleins, insbesondere des Methacrolein-di-Methyl-Acetals entstehen und wie diese im Verfahren physikalisch oder chemisch behandelt und entfernt werden. Es sei darauf hinzuweisen, dass die Zugabe von Schwefelsäure in diesem Patent insbesondere zur Abtrennung von
- 25 Blei-Kationen in Form von schwerlöslichen Bleisulfat dient, um ein Abwasser zu erhalten, das den Anforderungen von kommunalen Klärwassern genügt. Die Blei-Kationen werden aus dem Katalysator der zweiten Stufe herausgelöst und zum Erhalt der Katalysatoraktivität muss zudem kontinuierlich Bleiacetat der zweiten Stufe zugeführt werden.
- 30
- WO 2014/170223 beschreibt ein ähnliches Verfahren wie US 7,012,039. Es besteht nur der Unterschied, dass in der eigentlichen Reaktion mittels Zugabe einer methanolischen Natriumhydroxidlösung in einer Kreislauflührung der pH-Wert eingestellt wird. Dies dient unter anderem dazu, den Katalysator zu schonen. Weiterhin ist die Abtrennung der
- 35 wässrigen Phase in der Phasenseparation aufgrund des Salzgehalts einfacher. Es führt

jedoch auch dazu, dass die entstehende Methacrylsäure als Natriumsalz vorliegt und später mit der wässrigen Phase abgetrennt und verworfen wird. Bei der Variante einer Schwefelsäurezugabe in der Phasenseparation wird die freie Säure zwar wiedergewonnen. Dafür fällt jedoch Natrium(hydrogen)sulfat an, welches bei der

5 Entsorgung zu anderen Problemen führen kann.

Die EP 33 501 53 B1 (WO 2017/046110) schließlich lehrt eine optimierte Aufarbeitung des aus einer oxidativen Veresterung erhaltenen roh-MMA, wobei das roh-MMA zunächst von einer Schwerphase getrennt wird und aus dieser Schwerphase anschließend eine

10 Alkohol-enhaltende Leichtphase abdestilliert wird, die wiederum recycelt werden kann. Das Besondere an diesem Verfahren ist zudem, dass das Methacrolein hier auf Basis von Propanal und Formaldehyd, wobei ersteres auf Basis von C2-Bausteinen, z.B. aus Ethylen und Synthesegas, gewonnen wird, erhalten wurde. Das Patent lehrt die Aufarbeitung MMA-haltigen Produktmischung aus einer direkten, oxidativen Veresterung

15 von Methacrolein und Methanol zu MMA indem in einer ersten Destillationskolonne nicht umgesetzte Edukte, Methacrolein und Methanol, destillativ über Kopf abgezogen und in den Reaktor der direkten, oxidativen Veresterung rezykliert werden. Das im Sumpf erhaltene Gemisch aus MMA, Wasser, Methanol enthält zudem freie Methacrylsäure, sowie das entsprechende Alkalisalz, sowie geringe Anteile an Methacrolein-di-Methyl-

20 Acetal. Dieses Gemisch wird angesäuert und mit zusätzlichem Wasser versetzt. Anschließend erfolgt eine Phasentrennung in einem Phasentrenner, gefolgt von einer Extraktion der organischen, oberen Phase. Bei dieser Abfolge der Aufarbeitungsschritte wird erwähnt, dass auch das entsprechende Acetal gespaltet wird. Es wird jedoch keine Hinweise darüber gegeben, wie vollständig die Acetalspaltung erfolgt und es wird

25 offengelassen, wie die Spaltungsprodukte Methacrolein und Methanol direkt oder indirekt aufgearbeitet werden. Zusätzlich lässt diese Lehre offen, wie viel vom Acetal im finalen Rein-MMA verbleibt und welche Auswirkung dies auf die Produktqualität für Anwendungen hat.

30 Insgesamt führen jedoch alle diese Verfahren, unabhängig von der Rohstoffbasis für das eingesetzte Methacrolein zu MMA oder im Allgemeinen Alkylmethacrylaten, die zu einer Gelbfärbung, insbesondere der Folgeprodukte, wie z.B. PMMA-Formmassen. Es besteht also ein Verbesserungsbedarf derart, die Quelle dieser Gelbfärbung vor der Polymerisation möglichst effizient aus dem entsprechenden Alkylmethacrylat,

35 insbesondere MMA zu entfernen.

In EP 34 504 22 A1 wurden zwei unterschiedliche Substanzen als relevant für diese Gelbfärbung der Folgeprodukte eines mittels direkter oxidativer Veresterung hergestellten MMA identifiziert. Dabei handelt es sich in erster Linie um eine Methacrolein-di-Methyl-Acetal (im Folgenden auch als DMIB bezeichnet). Darüber hinaus scheint auch im

5 Verfahren als Nebenprodukt gebildetes Methylisobutyrat eine Rolle bei der Verfärbung zu spielen. Hier wurde nun das Konzept vorgeschlagen, den Reaktorausstrag der oxidativen Veresterung in einem weiteren Reaktor mit verringertem Alkoholgehalt, erhöhtem Wassergehalt und geringerem pH-Wert weiter umzusetzen. Diese Methode verlangt aber eine zusätzliche Reaktionsvorrichtung. Darüber hinaus muss dieser Reaktor

10 verhältnismäßig groß ausgelegt werden, um eine zur relevanten Reduzierung der Nebenprodukte ausreichende Verweilzeit zu realisieren. Die Patentanmeldung lehrt die Behandlung einer Produktmischung aus der direkten, oxidativen Veresterung, wobei zunächst nicht umgesetztes Methacrolein und Methanol destillativ abgetrennt wird und die verbleibende Sumpffraktion, enthaltend MMA, Wasser, Methanol, freie Methacrylsäure,

15 sowie das entsprechende Alkalisalz und geringe Anteile an Methacrolein-di-Methyl-Acetal, in einem zusätzlichen Reaktor mit zusätzlichem Wasser und Säure in Kontakt gebracht wird, wodurch eine weitgehende Hydrolyse des Acetals erreicht wird. Die Acetal-Hydrolyse sowie die Hydrolyse von Methylisobutyrat werden in diversen Ausführungsformen, wie etwa einem kontinuierlichen Rührkessel, einem PlugFlow-

20 Reaktor, einem Phasentrenner, oder einem Kolonnensumpf beschrieben. Während die Hydrolyse des Acetals und dem Methylisobutyrat recht effizient verlaufen und ein Acetal Gehalt kleiner 20 ppm erreicht wird, wird in der Anmeldung explizit nicht erwähnt, dass unter den beschriebenen Bedingungen auch die Hydrolyse von MMA, und somit dem Wertstoffprodukt des Verfahrens, stattfindet. Somit sinkt die Ausbeute des Zielproduktes

25 und es entsteht zusätzliche Methacrylsäure sowie die Additionsprodukte von Wasser respektive Methanol an die konjugierte Doppelbindung. Vor allem die Ausbildung der Hydroxyisobuttersäure ist kritisch, da diese Komponente stark korrodierend wirkt.

Aufgabe

30 In Anbetracht des Standes der Technik ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein technisch verbessertes Verfahren einer oxidativen Veresterung von Methacrolein zur Herstellung von MMA zur Verfügung zu stellen, welches weiterverarbeitet zu einer besonders geringen Gelbfärbung der Folgeprodukte führt.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, dass bei der oxidativen Veresterung von Methacrolein entstehende, insbesondere zur Gelbfärbung der Folgeprodukte führende Nebenprodukt DMIB effizient aus dem MMA zu entfernen.

- 5 Darüber hinaus soll auch die Aufgabe gelöst werden, den Gehalt an dem weiteren Nebenprodukt Methylisobutyrat im finalen MMA möglichst gering zu halten.

- Aufgabe war weiterhin, dass die Vermeidung von zur Gelbfärbung führenden Nebenprodukten derart erfolgt, dass dabei der Verlust an MMA, insbesondere z.B. in
- 10 Form von MMA Hydrolyse zu Methacrylsäure, möglichst gering ist.

- Weiterhin bestand auch die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das mit einem möglichst geringen Entsorgungsaufwand, insbesondere durch ein reduziertes Anfallen organischer Bestandteile und Säuren im Abfallstrom, betrieben werden kann.

15

Lösung

- Gelöst wurden diese Aufgaben durch die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Herstellung eines Alkylmethacrylats, insbesondere von MMA. Dieses Verfahren weist die
- 20 folgenden Verfahrensschritte auf:

- a. Herstellung von Methacrolein in einem Reaktor I,
- b. oxidative Veresterung des Methacroleins in Anwesenheit eines Alkohols, Sauerstoffs und eines heterogenen Edelmetall-haltigen Katalysators in
- 25 mindestens einem Reaktor II
- c. Destillation des Reaktorausstrags aus Reaktor II in einer Destillationskolonne I zur Abtrennung von Methacrolein und von Teilen des Methanols,
- d. optional eine Vorbehandlung des Sumpfaustrags aus Verfahrensschritt c
- 30 umfassend die Schritte
- i. Zugabe einer Säure unter Veränderung des pH-Wertes,
- ii. Zugabe von Wasser unter Erhalt eines zweiphasigen Gemisches und
- iii. reaktive Behandlung mindestens eines Teils des Gemisches aus ii,
- 35 und

- e. eine Extraktion des Sumpfes aus Destillationskolonne I oder mindestens einer organischen Phase des Sumpfaustrags aus Destillationskolonne I in einer Extraktion I.

- 5 Die Erfindung ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Methacroleins in dem organischen Austrag der Extraktion I größer ist als die Menge des Methacroleins im Sumpfaustrag der Destillationskolonne I. Dies wird erfindungsgemäß insbesondere durch die hydrolytische Umsetzung von Methacrolein-basierten Acetalen und Hemiacetalen erreicht. Dies wiederum wird dabei bevorzugt durch Durchführung der
10 Reaktion mittels einer Reaktivdestillation und/oder Reaktivextraktion realisiert.

- Die Erfindung ist zusätzlich dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylsäure Menge im organischen Austrag der Extraktion I sich um weniger als 10%, bevorzugt weniger als 5% von der Menge an Methacrylsäure im Sumpfaustrag der Destillationskolonne I
15 unterscheidet, wobei sich dies auf die Methacrylsäure und ihre Salze im Sumpfaustrag der Destillationskolonne I bezieht. Dies wird erreicht durch die Kombination von Acetalspaltung in einem dafür vorgesehenen Reaktor mit einem Extraktionsapparat, in dem auch Hydrolyse stattfindet.

- 20 Die direkte oxidative Veresterung von Methacrolein zu MMA verläuft gemäß Stand der Technik mit einer Selektivität zu MMA von größer als 90% zusätzlich wird abhängig von den Bedingungen, wie etwa der Wassergehalt in der direkten oxidativen Veresterung, eine Selektivität zu Methacrylsäure zwischen 1% und 5% erreicht, sowie eine Selektivität zu Methyl-3-Methoxyisobutyrat zwischen 0,5% und 3% gefunden. Das erfindungsgemäße
25 Verfahren erlaubt überraschend zwar eine Hydrolyse des DMIB von mehr als 90%, gestattet es allerdings gleichzeitig die unerwünschte Hydrolyse des MMA zu Methacrylsäure auf einen Hydrolyseumsatz von unter 3% zu reduzieren. Bevorzugterweise kann die unerwünschte Hydrolyse auf einen Umsatz von unter 1% reduziert werden, ganz besonders bevorzugt auf einen Umsatz von unter 0,5% reduziert
30 werden.

- Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass Destillationskolonne I und Extraktion I jeweils säurefest ausgelegt sind, und dass eine organische und/oder eine mineralische Säure in den Reaktorstrom aus Reaktor II
35 und/oder in den Sumpf der Destillationskolonne I geleitet wird.

Bevorzugt hat diese zugegebene Säure einen pKS-Wert, der um 1, bevorzugt um mindestens 2 kleiner ist als der von Methacrylsäure.

- In einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird der Sumpfaustrag aus
- 5 Destillationskolonne I in Gänze in die Extraktion I, bevorzugt in den Sumpf der Extraktion I geleitet. Hierbei erfolgt die Zugabe der Säure, unter Freisetzung von Methacrylsäure aus dem (Erd-)Alkalimethacrylat, bevorzugt entweder bereits in der Destillationskolonne I oder im Sumpfabstrom der Destillationskolonne I.
- 10 In einer zweiten, alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Sumpfaustrag aus Destillationskolonne I erst in einen Phasentrenner I geleitet, in dem eine Trennung in eine organische, Methacrolein-reiche Phase, die insbesondere eine überwiegend aus MMA bestehende Phase ist, und eine polare, wasserreiche Phase erfolgt. Die Phasentrennung wird durch die Zugabe von Wasser und die Zugabe einer
- 15 Säure erleichtert, wobei der Sumpfaustrag der Destillationskolonne einen pH-Wert Änderung erfährt. In dieser Ausführungsform wird dann die organische Phase in die Extraktion I geleitet, während die polare Phase in eine Destillationskolonne IV überführt wird. In dieser Destillationskolonne IV können Alkohol-Anteile, insbesondere Methanol-Anteile von der wässrigen Phase getrennt werden. Die alkoholhaltige Kopffraktion kann
- 20 dann direkt oder indirekt in den Reaktor II recycelt werden, während die wässrige Sumpffraktion entsorgt werden kann. Zur Verbesserung des Gesamtrohstoffverbrauchs kann zusätzlich die Sumpffraktion aus Extraktion I in diese Destillationskolonne IV geleitet werden.
- 25 In einer Variante I der ersten Ausführungsform befindet sich zwischen Destillationskolonne I und Extraktion I ein Reaktor III, in dem der Sumpfaustrag aus Destillationskolonne I unter Zugabe von Wasser thermisch behandelt wird, bevor dieser in die Extraktion I geleitet wird. Dieser Reaktor III hat die Aufgabe eine hydrolytische Spaltung von Methacrolein-haltigen Acetalen und Halbacetalen zu bewirken.
- 30 In einer Variante II der zweiten Ausführungsform befindet sich zwischen Destillationskolonne I und dem Phasentrenner I ein solcher Reaktor III, in dem der Sumpfaustrag aus Destillationskolonne I unter Zugabe von Wasser thermisch behandelt wird. Dieser Reaktor III hat die Aufgabe eine hydrolytische Spaltung von Methacrolein-
- 35 haltigen Acetalen und Halbacetalen zu bewirken.

Die Säure kann dabei bei allen vier Ausführungsformen bzw. Varianten bereits vor der Einleitung in die Extraktion I dem Sumpfstrom aus der Destillationskolonne I zugeführt werden. In den Varianten I oder II erfolgt dies beispielsweise vor Reaktor III oder direkt in den Reaktor III. Bei der zweiten Ausführungsform ist es bevorzugt, die Säure vor dem

5 Phasentrenner I und/oder direkt in die Extraktion I zu leiten. Somit wird effektiv die Freisetzung von Methacrylsäure aus dem respektiven (Erd-)alkalimethacrylat und gleichzeitig die Bildung von des korrespondieren Salzpaares bewirkt. Beim Einsatz von Schwefelsäure und Natriummethacrylat entsteht beispielsweise Natrium(hydrogen)sulfat als korrespondierendes Salzpaar.

10

Die Zugabe der Säure erfolgt in den oben beschriebenen Ausführungsformen bzw. Varianten besonders bevorzugt vor dem Phasentrenner I und optional vor dem Reaktor III. Die Zugabe der Säure an diesen beschriebenen Positionen hat den Vorteil, dass die (Erd-)alkalisalze aus Reaktor II vorgebildet sind und größtenteils in der polaren Phase

15 vorhanden sind, wodurch die nachfolgende Phasentrennung und die Extraktion I effizienter verlaufen. Innerhalb dieser Ausführungsformen bzw. Varianten ist eine Zugabe der Säure an mehr als einer Position denkbar.

Weiterhin hat in dem erfindungsgemäßen Verfahren der Reaktorausstrag in

20 Destillationskolonne I bevorzugt eine mittlere Verweilzeit zwischen 1 und 30 min, insbesondere zwischen 1 und 20 min bei einer Temperatur zwischen 30 und 100 °C. Darüber hinaus verweilt der aus Destillationskolonne I überführte Sumpf mit der gleichzeitig überführten Säure in der Extraktion I bei einer Temperatur zwischen 10 und 100 °C, bevorzugt maximal 90 °C und besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 °C für 1

25 bis 20 min.

Weiterhin hat in dem erfindungsgemäßen Verfahren der Reaktor III bevorzugt eine mittlere Verweilzeit zwischen 10 Sekunden und 30 Minuten, insbesondere zwischen 1 und 5 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C, wobei das Reaktionsgemisch im

30 Reaktor III bevorzugterweise turbulent durchmischt ist.

Insbesondere gibt es bezüglich der Zuleitung des mit einer organischen und/oder mineralischen Säure gemischten Reaktorstroms aus Reaktor II mehrere Alternativen. Möglich ist es auch, wenn auch weniger bevorzugt die Säure direkt in die

35 Destillationskolonne I zu leiten, wobei diese bei dieser Ausführung dann zwingend

säurefest ausgelegt ist. Alternativ kann die Mischung auch vor der Zuleitung in Destillationskolonne I mit einem anderen Strom vermischt werden. Weiterhin kann der Strom auch in die Extraktion I geleitet oder vorher mit einem anderen Strom vor der Zuleitung in Extraktion I gemischt werden. Die Zuleitung der Säure kann alternativ auch in
5 den Zulauf des Reaktors III oder direkt in den Reaktor III erfolgen. Auch ist es möglich, wenn auch nicht bevorzugt, die Säure und den Reaktorausstrag getrennt voneinander in die Destillationskolonne I bzw. in die Extraktion I zu leiten.

Dabei gilt es festzustellen, dass die einzelnen Verfahrensschritte nicht kontinuierlich,
10 direkt auf einander folgend durchgeführt werden müssen. Auch können weitere Verfahrensschritte, wie beispielsweise Zwischenreinigungen, insbesondere zwischen den aufgeführten Schritten a und b. durchgeführt werden. Die Verfahrensschritte a bis e erfolgen, optional ergänzt durch Zwischenschritte, aufeinanderfolgend in der angegebenen Reihenfolge und in einem kontinuierlichen Betrieb. In der Regel und
15 bevorzugt erfolgen die Schritte b bis d ohne solche Zwischenschritte, während das Methacrolein (MAL) aus Verfahrensschritt a. vor der Verwendung in Verfahrensschritt b. erst aufgereinigt und entwässert wird.

20 Bevorzugt erfolgt die Reaktion in Reaktor II bei einem Wassergehalt zwischen 0,1 und 10 Gew% und einem pH-Wert zwischen 5 und 8.

Grundsätzlich kann das Methacrolein in Verfahrensschritt a. in Reaktor I auf Basis von C2- oder C4-Bausteinen hergestellt werden. Bevorzugt handelt es bei Verfahrensschritt a
25 um die Umsetzung von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart mindestens einer Säure und optional eines Amins, also um einen Verfahrensschritt, der von C2-Bausteinen ausgeht. Insbesondere kann das erfinderische Verfahren auf die Kombinationen aus einem solchen C2-basierten Verfahren zur Herstellung des Methacroleins und eine anschließende oxidative Veresterung zu einem Alkylmethacrylat in Verfahrensschritt b
30 angewendet werden. Dies betrifft insbesondere die Beschreibungen für eine solche Kombination der Verfahrensschritte a und b, wie sie beispielsweise in DE 3 213 681, US 4,408,079, CN 1 038 461 04 oder EP 3 194 355 zu finden ist.

Bevorzugt handelt es sich bei Verfahrensschritt a in Reaktor I um die Umsetzung von
35 Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart mindestens einer Säure und optional eines

- Amins. Besonders bevorzugt wird das Propanal dazu aus einem C2-Verfahren gewonnen. Mit dem C2-Verfahren werden erfindungsgemäß Verfahren beschrieben, die bei der Synthese eines Alkylmethacrylats von einem C2-Baustein ausgehen. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung dazu das Propanal für
- 5 Verfahrensschritt a) auf Basis von Ethylen und Synthesegas gewonnen.

Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei dem Alkohol in Verfahrensschritt b um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat um MMA.

- 10 Durch die Zugabe der Säure wird Methacroleindimethylacetal (Dimethoxyisobuten, DMIB) in Verfahrensschritten d und e, bzw. in den Varianten I oder II in Reaktor III sowie in Verfahrensschritt d und e mit Wasser in Methacrolein und Methanol gespalten. Diese Spaltprodukte entsprechen den in Verfahrensschritt b eingesetzten Edukten und werden zusammen mit diesen verbliebenen Edukten zu einem großen Teil über Kopf oder in
- 15 einem Seitenstrom der Destillationskolonne I und/oder der Extraktion I und/oder der optionalen Destillationskolonne IV abgetrennt und optional direkt oder indirekt zurück in Reaktor II geführt. Die Formulierung „zu einem großen Teil“ umfasst dabei in der Regel mindestens 70% des MAL und des Methanols. Rechnet man die Rezyklierungsrate ab dem Ausgang des Reaktors II liegt diese für MAL und Methanol bevorzugt sogar über
- 20 98%.

- Alternativ kann das Kopfprodukt der Extraktion I auch destillativ in eine MMA-haltige Phase und eine Leichtsiederphase getrennt werden, wobei die Edukte aus Verfahrensschritt b in der Leichtsiederphase sind. Diese Leichtsiederphase zerfällt wiederum in eine organische und eine wässrige Phase. Anteile der wässrigen Phase
- 25 und/oder der organischen Phase enthalten schwierig von MMA zu trennenden Komponenten, wie z.B. Methylisobutyrat oder Methylpropionat, und können daher optional aus dem Verfahren ausgeschleust werden anstatt vollständig in den Prozess rezykliert zu werden.

- 30 Die Säurezugabe kann in Verfahrensschritt d dergestalt erfolgen, dass diese direkt in den Sumpf der Destillationskolonne I geleitet wird. Alternativ oder weniger bevorzugt zusätzlich kann die Säure jedoch auch der Zuleitung aus z.B. Reaktor II zugeführt werden. Weiterhin möglich ist, dass das Rohprodukt aus Reaktor II erst in einer Mischkammer mit der Säure versehen wird, bevor eine Zuleitung dieser Mischung in die
- 35 Destillationskolonne I erfolgt.

Bei Zugabe der Säure in den Sumpf einer Kolonne ist die Kombination aus Kolonnenauslegung und Wahl der Säure zu berücksichtigen. Insbesondere für den Fall, dass die Kolonne zu einem relevanten Teil mit Destillationspackungen gefüllt ist, sollte keine Säure gewählt werden, die mit potenziell vorliegenden Ionen, wie Natriumionen ein schwerlösliches Salz bildet. Um ein damit verbundenes Verstopfen bzw. Zusetzen der Kolonne über Zeit zu verhindern, kann man im Fall der Zugabe der Säure in den Kolonnensumpf beispielsweise Methansulfonsäure anstelle von Schwefelsäure einsetzen.

- Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei der verwendeten Säure um Schwefelsäure.
- 10 Schwefelsäure umfasst dabei konzentrierte Schwefelsäure, aber auch wässrige Lösungen der Schwefelsäure. Bevorzugt ist die Verwendung einer wässrigen Schwefelsäure mit einem Schwefelsäureanteil von mindestens 10 Gew%. Weiterhin bevorzugt erfolgt die Destillation in Destillationskolonne I bei einer Sumpftemperatur zwischen 50 und 100 °C. Dabei hängt diese Innentemperatur, gemessen in der Flüssigphase, insbesondere von
- 15 dem Innendruck und von der genauen Ausgestaltung der verwendeten Destillationskolonne ab. Kolonnen mit Zwischenböden, Füllmaterial oder größerem Innenvolumen können in der Regel bei anderen Temperaturen betrieben werden als Kolonnen, die die jeweiligen Ausgestaltungen nicht aufweisen.
- 20 Optional kann zur Verbesserung der Ergebnisse in den Sumpf der Destillationskolonne I zusätzliches Wasser eingeleitet werden.

Besonders bevorzugt wird die Säure in den Abstrom aus dem Sumpf der Destillationskolonne I gegeben.

25

- In einer optionalen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Säure, bevorzugt Schwefelsäure zusätzlich in Verfahrensschritt e in die Extraktion geleitet werden, wobei die Schwefelsäure konzentriert sein kann, aber auch wässrige Lösungen der Schwefelsäure eingesetzt werden können, bevorzugt ist die Verwendung einer
- 30 wässrigen Schwefelsäure mit einem Schwefelsäureanteil von mindestens 10 Gew%. Je nach Ausgestaltung des Gesamtprozesses kann durch diese zusätzliche Säure in der Extraktion eine weitere Reduzierung des Nebenproduktgehalts, insbesondere des DMIB's erfolgen. Der Fachmann kann mit wenigen Modifikationen leicht ermitteln, ob in der gewählten Ausführung eine zusätzliche Säurezugabe in die Extraktion I einen positiven
- 35 Effekt hat, oder ob die aus Verfahrensschritt d übertragene Säure in der Extraktion I

ausreichend ist. Unabhängig davon kann Verfahrensschritt e als Reaktivextraktion betrachtet werden. Die Spaltung der Methacrolein-haltigen Acetale mittels Wasser im sauren Milieu wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens der Art durchgeführt, dass nach Isolierung von MMA in einer kommerziellen Qualität mit DMIB Gehalten unter 90
5 ppm erreicht werden kann.

Bevorzugt handelt es sich bei der Extraktion I in Verfahrensschritt d um einen Mixer-Settler. Alternativ können aber auch andere Vorrichtungen, wie beispielsweise eine
10 Zentrifugalextraktion oder eine Rührzellenextraktion verwendet werden. Als sehr günstig erwiesen hat sich auch die Kombination aus einem PlugFlow-Reaktor als Reaktor III und einem Settler als Phasentrenner I vor Extraktion I. Optional kann auch bei einer dieser Varianten zusätzliches Wasser zugeleitet werden.

15 Bei dem als Extraktionsmittel eingesetzten Medium handelt es sich bevorzugt um Wasser, wässrige Schwefelsäure oder zumindest anteilig um den Sumpfstrom aus Destillationskolonne IV.

In der Regel folgen auf Verfahrensschritt e Isolierungs- und Reinigungsstufen. Bei diesen
20 Reinigungsstufen kann es sich um Phasentrenner, Destillationskolonnen wie Schwer- und Leichtsiederkolonnen oder um Kristallisationskammern handeln. Bevorzugt handelt es sich optional um mindestens einen Phasentrenner, um mindestens eine Schwersiederkolonne und um mindestens eine Leichtsiederkolonne.

25 In Verfahrensschritt e wird in der Extraktion I der Sumpfaustrag aus Destillationskolonne I in eine Alkylmethacrylat-, insbesondere MMA-haltige Phase und eine die eingesetzte Säure sowie deren Salze enthaltene polare Phase getrennt. Gebildete Methacrylsäure oder andere leichte organische Säuren können dagegen durchaus überwiegend in der MMA-haltigen Phase verbleiben. Bevorzugt wird die MMA-haltige Phase anschließend in
30 eine Destillationskolonne II geleitet. Bevorzugt handelt es sich bei dieser Destillationskolonne II um eine Destillationskolonne zur Abtrennung von schwersiedenden Bestandteilen aus der MMA-Phase.

Besonders bevorzugt ist diese Destillationskolonne II säurebeständig ausgelegt.
35

In einer alternativen Ausführungsform handelt es sich bei der Destillationskolonne II um eine Destillationskolonne zur Abtrennung von leichtsiedenden Bestandteilen aus der MMA-Phase. In diesem Fall kann in deren Sumpf und/oder Zuleitung eine Säure, bevorzugt Schwefelsäure, insbesondere wässrige Schwefelsäure eingeleitet werden. Bei dieser Ausführungsform wird darauf der Sumpf dieser Destillationskolonne II in eine säurefest ausgelegte Destillationskolonne III zur Abtrennung von schwersiedenden Bestandteilen aus der MMA-Phase geleitet, so dass bei dieser besonderen Ausführungsform der MMA-haltige Strom insgesamt in vier verschiedenen Prozessschritten mit der Säure bei einer höheren Temperatur in Kontakt gebracht wird, wobei der Nebenproduktanteil jedes Mal weiter reduziert wird.

Ganz besonders bevorzugt ist jedoch eine weitere Ausführung, die gegenüber der vorangehenden umgekehrt konzeptioniert ist, und bei der es sich bei Destillationskolonne II um eine Schwersiederkolonne und bei Destillationskolonne III um eine Leichtsiederkolonne handelt. In dieser Ausführung erfolgt in der Regel keine Säurezugabe in die Destillationskolonne III.

Erfindungsgemäß zeichnet sich die vorliegende Erfindung insbesondere dadurch aus, dass in Verfahrensschritt c im Sumpf der Destillationskolonne I der Wassergehalt absolut um mindestens 2 Gew%, bevorzugt um mindestens 3 Gew%, insbesondere bevorzugt um mindestens 4 Gew% höher ist als in Reaktor II. In einigen Ausführungen der vorliegenden Erfindung, insbesondere, wenn die Säure direkt in den Sumpf der Extraktion I fährt, kann der Wassergehaltsunterschied auch durchaus absolut um 20 Gew% oder sogar mehr als 30 Gew% höher als im Reaktor II sein.

Zusätzlich ist die Alkoholkonzentration in Verfahrensschritt c im Sumpf der Destillationskolonne I geringer als in Reaktor II, in dem Verfahrensschritt b durchgeführt wird. Dies ergibt sich zwar allein schon aus der Destillation. Es scheint aber auch in Bezug auf die Zersetzung des DMIB eine entscheidende Rolle zu spielen.

Schließlich ist dieses neuartige Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert im Sumpfablauf der Destillationskolonne I nach Zugabe der Säure in der Regel zwischen 0,5 und 7, bevorzugt zwischen 0,5 und 4, insbesondere zwischen 0,5 und 3 liegt und dabei mindestens 0,5 geringer ist, als in Reaktor II eingestellt wird.

Die pH-Werte in der Extraktion I liegen nach Zugabe der Säure in der Regel zwischen 0,5 und 7. Dabei kann die Zugabe der Säure gemäß der Ausführungsformen 1 und 2 und deren Varianten I und II erfolgen. Bevorzugt liegt der pH-Wert zwischen 0,5 und 4, insbesondere zwischen 0,5 und 3 und ist dabei bevorzugt mindestens 0,5 geringer als in

5 Reaktor II.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß hergestellten Alkylmethacrylate, insbesondere erfindungsgemäß hergestelltes MMA zu besonders farbfreien Endprodukten führen. So werden beispielsweise bei Polymerisationsprozessen,

10 die Produkte oftmals einer Entgasung unterzogen und die durch diese Entgasung gewonnenen Rezyklate in die Polymerisation zurückgeführt, um in einem weiteren Polymerisationsschritt eingesetzt zu werden. Dabei kann es zur Anreicherung von Nebenprodukten, insbesondere solchen mit geringerem Dampfdruck während des Prozesses kommen. Diese Anreicherung, insbesondere von Dimethoxyisobuten (DMIB)

15 und Methylisobutyrat führt bei späteren Chargen zu einer weiter zunehmenden Gelbfärbung des Polymers. Daher müssen nach einigen Rezyklaten Teile des Rezyklates verworfen werden, um den Rezyklat-Kreislauf bezüglich dieser Nebenprodukte abzureichern. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der Polymergesamtausbeute. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es jetzt überraschend möglich, deutlich mehr

20 Chargen unter Rückführung und Wiederverwendung des Rezyklats durchzuführen und somit die Polymergesamtausbeute relevant zu steigern.

Überraschend wurde darüber hinaus auch gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur der DMIB-Gehalt reduziert wird, sondern auch der Anteil an

25 unerwünschtem Methylisobutyrat im Endprodukt reduziert ist.

Ein überraschend identifizierter negativer Effekt, den das DMIB in einem Alkylmethacrylatharz und den daraus hergestellten Folgeprodukten bewirkt, ist neben der Gelbfärbung eine verringerte thermische Stabilität des aus dem Alkylmethacrylat

30 hergestellten Polymers. Dies ist auf einen stärkeren Polymerkettenabbau bei der thermischen Verarbeitung zurückzuführen und kommt insbesondere bei der Verarbeitung zu einem Formkörper und bei der Aufarbeitung eines Polymersirups zum Tragen. So ist ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass ein erfindungsgemäße hergestelltes Alkylmethacrylat, diese Nachteile in Bezug auf die daraus hergestellten Polymere nicht

35 aufweist.

Neben dem aufgeführten Verfahren sind auch neuartige Alkylmethacrylate, welche beispielsweise als Produkt aus den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten a bis e gewonnen werden können, Bestandteil der vorliegenden Erfindung. So zeichnen sich diese neuartigen Alkylmethacrylate dadurch aus, dass das Alkylmethacrylat zwingend

5 DMIB als Bestandteil aufweist. Darüber hinaus weist das Alkylmethacrylat in der Regel auch Methylisobutyrat auf.

Insbesondere handelt es sich bei diesen Alkylmethacrylaten um solche, die mittels eines sehr vorteilhaften Verfahrens, welches von einer C2- anstelle einer C3- oder C4-Basis als Grundbaustein der Methacrylat-Synthese ausgeht, hergestellt werden können. Neu ist

10 dabei insbesondere an diesem Alkylmethacrylat, dass dieses im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Materialien zwar DMIB aufweist, dieses jedoch in einem nicht bekannten Gehalt kleiner 90 ppm, bevorzugt kleiner 50 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 20 ppm vorliegt. Dabei sind insbesondere Gehalte kleiner 90 ppm besonders geeignet, Methacrylatharze ohne sichtbare Gelbfärbung herzustellen.

15 Weiterhin bevorzugt weist das erfindungsgemäße Alkylmethacrylat zusätzlich einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner 250 ppm, besonders bevorzugt kleiner 200 ppm und insbesondere bevorzugt kleiner 170 ppm auf.

Bezeichnungsliste

- 20
- 1 – Reaktor II zur direkten oxidativen Veresterung von MAL und Methanol zu MMA
 - 2 – optionale Zuleitung von frischen MAL; MAL kann optional auch direkt in 1 zugeführt werden
 - 3 – mögliche Zuleitung von Schwefelsäure
 - 25 4 – Feedstrom zur Destillationskolonne I
 - 5 - Destillationskolonne I zur Rückführung von MAL und Methanol
 - 6 – Rezyklatstrom bzw. Destillatstrom von 5 mit MAL und Methanol zu 1 (Reaktor II)
 - 7 – mögliche Zuleitung von Schwefelsäure und Wasser
 - 8 – Sumpfabstrom von 5
 - 30 9 – optionaler Reaktor III zur Spaltung des Acetals
 - 10 - mögliche Zuleitung von Schwefelsäure und Wasser
 - 11 – Strom von Reaktor III in den Phasentrenner I
 - 12 – optionale Phasentrenner I
 - 13 – Abstrom aus Phasentrenner I – wässrige Phase (Salz reich)
 - 35 14 – Sumpfstrom der Destillationskolonne IV

- 15 – Destillationskolonne IV unter anderem zur Rückgewinnung von weiterem Methanol
 16 – Destillatstrom der Destillationskolonne IV – kann optional auf Reaktor II oder auf 5 oder auf 6 zurückgeführt werden
 17 – wässriger Sumpfabstrom der Extraktionskolonne I zur Einspeisung in die
 5 Destillationskolonne IV
 18 – Abstrom aus Phasentrenner I – organische Phase (MMA reich)
 19 – Extraktionskolonne I unter anderem zur Spaltung von DMIB (Methacroleindimethylacetal)
 20 – Zugabe von Extraktionswasser auf den Kopf der Extraktionskolonne I.
 10 Extraktionswasser kann anteilig aus 14 kommen
 21 – Roh-MMA, Kopfabstrom der Extraktionskolonne I, wird auf die Destillationskolonne II gefahren

Beispiele

15

Beispiel 1 – Spaltung des Acetals

- Die direkte oxidative Veresterung von Methacrolein und Methanol zu MMA wurde in einem Rührkessel an einem Au-Cobaltoxid@SiO₂-Al₂O₃-MgO Katalysator (siehe
 20 WO2017084969A1) bei 80 °C, 5 bar absolut, pH = 7 und einem molaren Verhältnis von Methanol zu Methacrolein von 4 zu 1 am Reaktoreingang betrieben.
 Die erhaltene Reaktionsmischung wurde zusammen mit dem Frisch-Methacrolein auf eine Destillationskolonne (Dest. Kolonne I) gefahren; der Druck der Kolonne am Kopf betrug 1000 mbar absolut, das Rücklaufverhältnis war 1,00 und die Sumpftemperatur lag im
 25 Durchschnitt bei 73 °C. Im Durchschnitt betrug der Feed auf die Kolonne knapp 2800 g/h und der Sumpfaustrag lag bei ca. 1180 g/h.

Die relevanten Bestandteilkonzentrationen des Reaktionsproduktes (RKP) und des Sumpfes der Destillationskolonne I waren:

30

	MAL	Acetal	H ₂ O
RKP	8,1	0,05	6,2
Sumpf	0,08	0,12	12,4

Alle Angaben in Gew%.

- Der Sumpfaustrag wurde in einem kleinen, säure-beständigen Rührkessel kontinuierlich mit einer wässrigen Schwefelsäure Lösung versetzt, sodass der pH-Wert = 2 war und das Verhältnis von Sumpf zu Wasser-Feed 0,77 (Gewichtsbasis) war. Das zweiphasige Gemisch wurde in dem Rührkessel bei 40 °C mit einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten turbulent durchmischt. Das 2-phasige Gemisch wurde danach bei 40 °C Phasen getrennt und die beiden Phasen analysiert. Der Strom an organischer Phase betrug im Durchschnitt 773 g/h und der Strom an wässriger Phase betrug im Durchschnitt 1622 g/h.

Die relevanten Bestandteilkonzentrationen der Phasen war:

	MAL	Acetal	H ₂ O
Organik	0,16	0,006	2,9
Wässrig	0,01	n.d.	83,0

- Alle Angaben in Gew%. | n.d. = nicht detektierbar. Die Nachweisgrenze ist kleiner 5 ppm mittels GC-FID.

- Zusätzlich wurde der MMA-Gehalt in der organischen Phase des Phasentrenners analysiert und zeigte eine (absolute) Abnahme von 0,4%, während der Gehalt an Methacrylsäure in Summe um (absolut) 0,3% stieg. In Summe bezeichnet damit die Zunahme an Methacrylsäure in der organischen, aber auch der wässrigen Phase des Phasentrenners, wobei der Gehalt mittels HPLC ermittelt wurde, um auszuschließen, dass ein Minderbefund aufgrund verbleibender Methacrylsäure vorliegt.
- Die organische Phase wurde danach in den Sumpf einer Extraktionskolonne gefahren, wobei die Extraktion im Gegenstromverfahren als eine Rührzellenextraktion ausgeführt wurde. Die Extraktionsparameter waren analog des vorherigen Reaktors 40 °C und der pH-Wert war 2. Das Verhältnis von Organik zu Extraktionswasser war 3,9 (Gewichtsbasis). Der Strom an Roh-MMA, sprich die Organik am Kopf der Extraktionskolonne, betrug im Durchschnitt 770 g/h.

Die relevanten Bestandteilkonzentrationen der Organik am Kopf der Extraktionskolonne (auch Roh-MMA genannt) war:

	MAL	Acetal	H ₂ O
Roh-MMA	0,40	n.d.	2,6

Alle Angaben in Gew%. | n.d. = nicht detektierbar. Die Nachweisgrenze ist kleiner 5 ppm mittels GC-FID.

- 5 Das eingesetzte Extraktionswasser war destilliertes Wasser. Es sei anzumerken, dass die wässrige Phase des Phasentrenners und die wässrige Phase der Extraktion gemeinsam optional in eine 2te Destillationskollone gefahren werden können, um dort die verbleibende Organik destillativ zu entfernen. Das erhaltene, schwefelsaure Sumpfprodukt dieser Destillationskolonne kann zumindest anteilig für die Ansäuerung im Rührkessel und als
- 10 Extraktionswasser eingesetzt werden, wodurch der Bedarf an Frischwasser und frischer Schwefelsäure im Verfahren gesenkt werden kann.

An Hand der Analysen und Flüsse können die folgenden Umsätze berechnet werden:

- 15 Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 96,5%
 Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 3,5%
 Gesamtumsatz der Acetalspaltung = >99,99%

An Hand der Analysen und Flüsse kann zudem die Freisetzung von Methacrolein

- 20 bestimmt werden:

	Flow [g/h]	MAL [Gew%]	MAL [g]
Sumpf Dest. Kolonne I	1180	0,08	0,9
Organik Phasentrenner	773	0,16	1,2
Roh-MMA	770	0,40	3,1

Es ist somit zu erkennen, dass der Anteil sowie die Menge am Methacrolein aufgrund der Acetalspaltung zunimmt und – zumindest anteilig – in die direkte oxidative Veresterung rezykliert werden kann.

Das erhaltene Roh-MMA wurde mittels einer Schwersieder-Destillationskolonne und einer Leichtsieder-Destillationskolonne aufgereinigt und in einer finalen Rein-Destillationskolonne auf eine Verkaufsqualität umstabilisiert. Die erhaltene MMA Qualität ist in Tabelle 1 gezeigt.

5

Beispiel 2 – Variation des pH-Wertes für die Acetalspaltung

Beispiel 2a – pH = 3

- 10 Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, der pH-Wert für die Acetalspaltung war jedoch 3. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 73,2%

Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 24,7%

- 15 Gesamtumsatz der Acetalspaltung = 97,9%

Beispiel 2b – pH = 4

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, der pH-Wert für die Acetalspaltung war jedoch 4. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

20

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 31,0%

Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 59,4%

Gesamtumsatz der Acetalspaltung = 90,4%

- 25 Beispiel 2c – pH = 5

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, der pH-Wert für die Acetalspaltung war jedoch 5. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 9,7%

- 30 Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 32,5%

Gesamtumsatz der Acetalspaltung = 42,2%

Mit den Beispielen 1 und 2 wurde gezeigt, dass bei niedrigen pH-Werten der Großteil der Acetalspaltung im Rührkessel erfolgt, und so Acetalgehalte kleiner 20 ppm zu erzielen sind. Mit steigendem pH-Wert verschiebt sich der Umsatzanteil in Richtung der Extraktion,

insgesamt können aber nicht mehr Umsätze größer 97% erreicht werden, was für ein Rein-MMA mit Acetalgehalten kleiner 20 ppm nötig wäre.

Die weitere MMA Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1 und in die Ergebnisse sind in

- 5 Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1 – Übersicht Rein-MMA Qualität

Beispiel	pH-Wert	MMA – Gew%	Acetal - ppm	Methylisobutyrat - ppm
1	2	99,98	3	120
2a	3	99,98	15	138
2b	4	99,97	76	145
2c	5	99,91	636	170

Man erkennt, dass mit steigendem pH-Wert und damit sinkendem Umsatz bei der

- 10 Acetalspaltung es zu seiner Anreicherung von Acetal und Methylisobutyrat im Rein-MMA kommt – wodurch in der späteren Verarbeitung der Gelbwert im Polymer steigt und somit die optische Qualität sinkt.

- 15 Beispiel 3 – Zugabe der Säure in den Sumpf der Destillationskolonne I

Die wässrige Schwefelsäure wurde in den Sumpf der Destillationskolonne I eingespeist mit gleichem Massenstrom wie in Beispiel 1, wodurch ein pH-Wert von 2 resultierte. Die Durchmischung ergab sich durch den thermisch-induzierten Umlauf im Kolonnensumpf.

- 20 Die Verweilzeit im Kolonnensumpf lag bei ca. 10 min. Auf den Rührkessel wurde verzichtet und der Kolonnensumpf direkt in die Phasentrennung gefahren. Der erzielte Umsatz an Acetalspaltung im Kolonnensumpf lag bei größer 99%, jedoch kam es aufgrund der verlängerten Verweilzeit und der höheren Temperatur zur Ausbildung von Nebenreaktionen bzw. Polymerisationsbildung, wodurch sich in der Phasentrennung eine
- 25 braun-gefärbte Mulm-Phase zwischen der organischen und der wässrigen Phase bildete, wodurch die Füllstandsregelung der Phasentrennung gestört wurde und der Massenstrom in die Extraktion schwankte. Dadurch ergibt sich ein schwankender MMA Gehalt im Roh-MMA und wässrigen Produkt der Extraktion, wodurch der allg. Anlagenbetrieb anfälliger wurde und die finale Rein-MMA Qualität schwankte.

Es ist somit zwar prinzipiell möglich die Acetalspaltung im Kolonnensumpf mit Schwefelsäure durchzuführen, allerdings bedeutet dies, dass die folgende Phasentrennung, respektive Extraktion für einen langfristigen Betrieb mit einer technischen Möglichkeit zur Entfernung der Mulm-Phase ausgestattet werden muss, um
5 einen stabilen Betrieb zu ermöglichen; dadurch ergeben sich zudem zusätzliche Kosten.

Beispiel 4 – Rohrreaktor anstelle des Rührkessels zur Acetalspaltung

10 Ein Rohrreaktor mit 60m Länge und einem Innendurchmesser von 4 mm und 3 gleichmäßig über den Reaktor verteilten statischen Mischern wurde mit dem Sumpfaustrag der ersten Destillationskolonne (für die Zusammensetzung siehe Beispiel 1) und einer wässrigen Schwefelsäure Lösung so angeströmt, dass die Verweilzeit im Reaktor bei 83 Sekunden lag. Das Verhältnis von Organik zu wässriger Schwefelsäure
15 lag bei 0,71 (Gewichtsbasis) und der pH-Wert war 3. Durch eine Vorheizung der Feedströme und einer Mantelheizung wurde der Rohrreaktor bei 80 °C betrieben.

Hinter dem Rohrreaktor wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C abgekühlt und analog Beispiel 1 die Phasen getrennt. Der Umsatz der Acetalspaltung wurde mittels GC Analytik
20 bestimmt und lag bei 96,1%, ergo damit höher als beim Rührkessel. Dieses Beispiel zeigt, dass durch eine verbesserte Durchmischung und höhere Reaktionstemperatur die Raum-Zeit-Ausbeute der Acetalspaltung erhöht werden kann und gleichzeitig der Verbrauch an Schwefelsäure sinkt (Rohrreaktor = 1,37 mol DMIB / kg H₂SO₄ x hr vs. Rührkessel = 1,2 mol DMIB / kg H₂SO₄ x hr)..
25

Beispiel 5 – Acetalspaltung im Rührkessel mit erhöhter Temperatur

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur von 40
30 auf 80 °C erhöht. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 98.9%

Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 1,0%

Gesamtumsatz der Acetalspaltung = >99,99%

35

Jedoch sank der MMA Gehalt in der organischen Phase des Phasentrenners um 2,8%. Gleichzeitig stieg der Gehalt von Methacrylsäure in der wässrigen, sowie organischen Phase des Phasentrenners in Summe um 2,3%. In Summe bezeichnet damit die Zunahme an Methacrylsäure in der organischen, aber auch der wässrigen Phase des Phasentrenners, wobei der Gehalt mittels HPLC ermittelt wurde, um auszuschließen, dass ein Minderbefund aufgrund verbleibender Methacrylsäure vorliegt. Dies legt nahe, dass durch den Anstieg der Temperatur das MMA in Methacrylsäure hydrolysiert wird.

10

Beispiel 6 – Acetalspaltung im Rührkessel mit erhöhter Temperatur und erhöhter Verweilzeit

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur von 40 auf 80 °C erhöht sowie die Verweilzeit von knapp 5 auf knapp 10 Minuten verdoppelt. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 99,8%
Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 0,1%
Gesamtumsatz der Acetalspaltung = >99,99%

Jedoch sank der MMA Gehalt in der organischen Phase des Phasentrenners um 5,4%. Gleichzeitig stieg der Gehalt von Methacrylsäure in der wässrigen, sowie organischen Phase des Phasentrenners in Summe um 4,5%. In Summe bezeichnet damit die Zunahme an Methacrylsäure in der organischen, aber auch der wässrigen Phase des Phasentrenners, wobei der Gehalt mittels HPLC ermittelt wurde, um auszuschließen, dass ein Minderbefund aufgrund verbleibender Methacrylsäure vorliegt. Dies legt nahe, dass durch den Anstieg der Temperatur das MMA in Methacrylsäure hydrolysiert wird.

Beispiele 5 und 6 zeigen, dass bei erhöhten Temperaturen und/oder Verweilzeiten es neben einem erhöhten Umsatz der Acetalspaltung zusätzlich zu einer merklichen Hydrolyse von MMA kommt, wodurch Wertstoff verloren geht.

Beispiel 7 – Acetalspaltung im Rührkessel mit variiertem pH-Wert

35

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, der pH-Wert für die Acetalspaltung war jedoch 1. Es wurden folgende Umsätze erreicht:

Umsatz der Acetalspaltung im Rührkessel = 99,8%

5 Umsatz der Acetalspaltung in der Extraktionskolonne = 0,1%

Gesamtumsatz der Acetalspaltung = >99,99%

Jedoch sank der MMA Gehalt in der organischen Phase des Phasentrenners um 2,5%.

Gleichzeitig stieg der Gehalt von Methacrylsäure in der wässrigen, sowie organischen

10 Phase des Phasentrenners in Summe um 2,1%. In Summe bezeichnet damit die Zunahme an Methacrylsäure in der organischen, aber auch der wässrigen Phase des Phasentrenners, wobei der Gehalt mittels HPLC ermittelt wurde, um auszuschließen, dass ein Minderbefund aufgrund verbleibender Methacrylsäure vorliegt. Dies legt nahe, dass durch den Anstieg der Temperatur das MMA in Methacrylsäure hydrolysiert wird.

15

Das Beispiel 7 zeigt, dass ein ausreichend hoher Umsatz in der Acetalspaltung auch ohne die Extraktion erreicht werden kann, allerdings auf Kosten von MMA Verlust und somit Verlust des Wertstoffs bzw. Produktes des Verfahrens.

20 Nichtsdestotrotz handelt es sich bei den Beispielen 5 bis 7 um erfindungsgemäße Beispiele, da hier gegenüber dem Stand der Technik jeweils der Anteil hydrolysierten MMA immer noch geringer ist und gleichzeitig die Acetale effizient gespalten werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylmethacrylaten, aufweisend die
- 5 Verfahrensschritte
- a. Herstellung von Methacrolein in einem Reaktor I,
- b. oxidative Veresterung des Methacroleins in Anwesenheit eines Alkohols, Sauerstoffs und eines heterogenen Edelmetall-haltigen Katalysators in mindestens einem Reaktor II
- 10 c. Destillation des Reaktorausstrags aus Reaktor II in einer Destillationskolonne I zur Abtrennung von Methacrolein und von Teilen des Methanols,
- d. optional eine Vorbehandlung des Sumpfaustrags aus Verfahrensschritt c umfassend die Schritte
- 15 i. Zugabe einer Säure unter Veränderung des pH-Wertes,
- ii. Zugabe von Wasser unter Erhalt eines zweiphasigen Gemisches und
- iii. reaktive Behandlung mindestens eines Teils des Gemisches aus ii, und
- 20 e. eine Extraktion des Sumpfes aus Destillationskolonne I oder einer organischen Phase des Sumpfaustrags aus Destillationskolonne I in einer Extraktion I,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Methacroleins in dem organischen Austrag der Extraktion I größer ist als in dem Sumpfaustrag der
- 25 Destillationskolonne I.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Alkylmethacrylaten, aufweisend einen Verfahrensschritt e., bei dem es sich um eine Extraktion des Sumpfes aus Destillationskolonne I in einer Extraktion I handelt, dadurch gekennzeichnet, dass
- 30 Extraktion I und optional Destillationskolonne I säurefest ausgelegt sind, dass eine organische und/oder eine mineralische Säure mit dem Reaktorstrom aus Reaktor II gemischt, in die Destillationskolonne I und/oder die Extraktion I geleitet wird, dass der Reaktoraustrag eine mittlere Verweilzeit in Destillationskolonne I zwischen 1 und 30 min bei einer Temperatur zwischen 30 und 100 °C hat, und
- 35 dass in Extraktion I unter Vorliegen des aus Destillationskolonne I überführten

Sumpfes mit der zusätzlich überführten Säure bei einer Temperatur zwischen 10 und 100 °C für 1 bis 20 min in der Extraktion verweilt.

- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Reaktor II bei einem Wassergehalt zwischen 0,1 und 10 Gew% und einem pH-Wert zwischen 5 und 8 erfolgt.
- 10 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Verfahrensschritt a in Reaktor I um die Umsetzung von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart mindestens einer Säure und optional eines Amins handelt, und dass es sich bei dem Alkohol in Verfahrensschritt b um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat um MMA handelt.
- 15 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritten c Methacroleindimethylacetal mit Wasser in Methacrolein und Methanol gespalten wird, welche in der Destillationskolonne I zusammen mit den verbliebenen Edukten des Verfahrensschritts b. zu einem großen Teil über Kopf oder in einem Seitenstrom der Destillationskolonne I abgetrennt und zurück in Reaktor II geführt werden.
- 20 6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt c Schwefelsäure als besagte Säure in die Destillationskolonne I und optional zusätzlich in Verfahrensschritt e in die Extraktion geleitet wird.
- 25 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Sumpf der Destillationskolonne I zusätzliches Wasser eingeleitet wird, und dass die Destillation bei einer Sumpftemperatur zwischen 50 und 100 °C erfolgt.
- 30 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Extraktion I um einen Mixer-Settler handelt, und dass als Extraktionsmittel Wasser, wässrige Schwefelsäure oder der Sumpfstrom aus Destillationskolonne IV verwendet wird.
- 35

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure in den Abstrom aus dem Sumpf der Destillationskolonne I gegeben wird.
- 5 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf Verfahrensschritt e. Isolierungs- und Reinigungsstufen folgen, bei denen es sich um mindestens einen optionalen Phasentrenner, um mindestens eine Schwersiederkolonne und um mindestens eine Leichtsiederkolonne handelt.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt d. in der Extraktion I der Sumpfaustrag aus Destillationskolonne I in eine MMA-haltige Phase und eine die eingesetzte Säure sowie deren Salze enthaltene polare Phase getrennt wird, dass die MMA-haltige Phase anschließend
- 15 in eine Destillationskolonne II, bei der es sich bevorzugt um eine Destillationskolonne zur Abtrennung von schwersiedenden Bestandteilen aus der MMA-Phase handelt, geleitet wird.
- 20 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne II säurebeständig ausgelegt ist, und dass in den Sumpf und/oder die Zuleitung der Destillationskolonne II eine Säure, bevorzugt Schwefelsäure eingeleitet wird.
- 25 13. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Destillationskolonne II um eine Destillationskolonne zur Abtrennung von niedrigsiedenden Bestandteilen aus der MMA-Phase handelt, in deren Sumpf und/oder Zuleitung eine Säure, bevorzugt Schwefelsäure eingeleitet wird, und dass der Sumpf dieser Destillationskolonne II in eine säurefest ausgelegte Destillationskolonne III zur Abtrennung von schwersiedenden Bestandteilen aus
- 30 der MMA-Phase, geleitet wird.
- 35 14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die zugegebene Säure einen pKS-Wert hat der um 1 kleiner ist als der von Methacrylsäure.

15. MMA, herstellbar mittels der Verfahrensschritte a bis d eines Verfahren gemäß
mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das
MMA Methacroleindimethylacetal (DMIB) und Methylisobutyrat aufweist und dabei
einen DMIB-Gehalt von kleiner 90 ppm und einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner
200 ppm aufweist.
16. MMA gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das MMA einen Gehalt
an DMIB kleiner 50 ppm und einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner 250 ppm
aufweist.

5

10