



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C07C 57/04 (2006.01)*B01D 3/14* (2006.01)*C07C 51/25* (2006.01)*C07C 51/43* (2006.01)*C07C 51/44* (2006.01)*C07C 51/48* (2006.01)*C07C 67/08* (2006.01)*C07C 51/215* (2006.01)*C07C 51/235* (2006.01)*C07C 51/50* (2006.01)*C07C 57/05* (2006.01)*C07C 57/07* (2006.01)*C08F 20/06* (2006.01)*C08F 20/10* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010135779/04, 17.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.01.2008 EP 08101089.4

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2012 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 20.12.2013 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2001/016668 A1, 23.08.2001. WO
2006084667 A1, 17.08.2006. US 2003/0040570
A1, 27.02.2003. US 6348638 B1, 19.02.2002. US
6806385 B1, 19.10.2004. SU 1055329 A,
15.11.1983. WO 03/104300 A1, 18.12.2003. EP
0804951 A, 05.11.1997. DE 19924533 A1,
30.11.2000. WO 02/055469 A, 18.07.2002. EP
0886658 A, 30.12.1998. US 3441599 A,
29.04.1969. DE 10138150 (см. прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 30.08.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/065628 (17.11.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/095111 (06.08.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", В.П. Квашнину

(72) Автор(ы):

**КЕСТНЕР Мартин (DE),
КЕЛЬБЛЬ Герхард (DE),
МАЙЕР Ральф (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

Эвоник Рем ГмбХ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения чистой метакриловой кислоты, включающему: а) окисление в газовой фазе C₄-соединения с получением содержащей метакриловую кислоту газовой фазы, б) конденсирование

содержащей метакриловую кислоту газовой фазы с получением водного раствора метакриловой кислоты, в) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты с получением по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого

продукта, г) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта способом термического разделения с получением чистой метакриловой кислоты, причем на стадии процесса г) метакриловую кислоту выделяют из по крайней мере части по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта с помощью ректификации, и причем чистую метакриловую кислоту отбирают через боковой вывод используемой для ректификации колонны, а количество чистой метакриловой кислоты, отбираемой в определенный интервал времени, составляет от 40 до 80% от количества содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, подаваемого в ректификационную колонну в тот же интервал времени. Изобретение также относится к установке для получения метакриловой кислоты вышеуказанным

способом, причем установка включает: а1) модуль окисления в газовой фазе, б1) абсорбционный модуль, в1) модуль разделения, и г1) модуль очистки, при этом модуль очистки включает по крайней мере одну дистилляционную колонну, при этом по крайней мере одна дистилляционная колонна включает по крайней мере один боковой вывод для чистой метакриловой кислоты. Изобретение также относится к способам получения эфиров метакриловой кислоты, полиметакрилата, эфиров полиметакриловой кислоты, включающим стадию вышеуказанного получения чистой метакриловой кислоты. Изобретение обеспечивает получение целевого продукта с уменьшенным количеством в нем побочных продуктов при одновременном упрощении технологической схемы процесса. 6 н. и 26 з.п. ф-лы, 3 табл., 4 ил., 6 пр.

(56) (продолжение):

AI, 13.02.2003. BAI ET AL: "Synthesis of monodisperse poly(methacrylic acid) microspheres by distillation-precipitation polymerization" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, vol.43, no.9, 2007, pages 3923-3932.

RU 2 5 0 1 7 8 2 C 2

RU 2 5 0 1 7 8 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 57/04 (2006.01)*B01D 3/14* (2006.01)*C07C 51/25* (2006.01)*C07C 51/43* (2006.01)*C07C 51/44* (2006.01)*C07C 51/48* (2006.01)*C07C 67/08* (2006.01)*C07C 51/215* (2006.01)*C07C 51/235* (2006.01)*C07C 51/50* (2006.01)*C07C 57/05* (2006.01)*C07C 57/07* (2006.01)*C08F 20/06* (2006.01)*C08F 20/10* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010135779/04**, 17.11.2008(24) Effective date for property rights:
17.11.2008

Priority:

(30) Convention priority:
30.01.2008 EP 08101089.4(43) Application published: **10.03.2012 Bull. 7**(45) Date of publication: **20.12.2013 Bull. 35**(85) Commencement of national phase: **30.08.2010**(86) PCT application:
EP 2008/065628 (17.11.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/095111 (06.08.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P. Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**KESTNER Martin (DE),
KELBL' Gerkhard (DE),
MAJER Ral'f (DE)**

(73) Proprietor(s):

Ehvonik Rem GmbKh (DE)(54) **METHOD OF PRODUCING HIGH-PURITY METHACRYLIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing pure methacrylic acid, which involves: a) gas-phase oxidation of a C₄ compound to obtain a methacrylic acid-containing gas phase, b) condensing the methacrylic acid-containing gas phase to obtain an aqueous methacrylic acid solution, c) separating at least a portion of the methacrylic acid from the aqueous methacrylic acid solution to obtain at least one methacrylic acid-containing raw product, d) separating at least a portion of methacrylic acid from the at least one methacrylic acid-containing raw product by thermal separation to obtain pure methacrylic acid, wherein at step (d), methacrylic acid is separated from at least a portion of at least one methacrylic acid-containing raw product by fractionation, and wherein the pure methacrylic acid is collected through a side outlet used for the

fractionation column, and the amount of pure methacrylic acid collected over a certain time interval ranges from 40% to 80% of the amount of the methacrylic acid-containing raw product fed into the fractionation column over the same time interval. The invention also relates to an apparatus for producing methacrylic acid using said method, the apparatus comprising: a1) a gas-phase oxidation unit, b1) an absorption unit, c1) a separation unit, and d1) a purification unit, wherein the purification unit has at least one distillation column, wherein the at least one distillation column has at least one side outlet for pure methacrylic acid. The invention also relates to a method of producing methacrylic esters, polymethacrylate, polymethacrylic esters, which includes a step for said production of pure methacrylic acid.

EFFECT: obtaining an end product with fewer by-products while simplifying the process.

32 cl, 3 tbl, 4 dwg, 6 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения чистой метакриловой кислоты, к высокочистой метакриловой кислоте, получаемой этим способом, к установке для получения метакриловой кислоты, к способу получения эфиров метакриловой кислоты, к эфирам метакриловой кислоты, получаемым этим способом, к способу получения полиметакрилатов, к получаемым этим способом полиметакрилатам, к способу получения эфиров полиметакриловой кислоты, к эфирам полиметакриловой кислоты, получаемым этим способом, к применению чистой метакриловой кислоты, получаемой соответствующим изобретению способом, и эфирам метакриловой кислоты, получаемым соответствующим изобретению способом, а также к получаемым из них волокнам, пленкам, лакам, покрытиям, материалам для получения формованных тел, формованным телам, добавкам для производства бумаги, добавкам к коже, флокулянтам и к добавкам для бурильных растворов.

Метакриловая кислота (МАК) и такие эфиры метакриловой кислоты, как метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат, а также включающие их полимерные материалы имеют много областей применения. Типичная конечная продукция включает изделия из акриловых пластиков и листовой материал, смолы для литья под давлением, модификаторы для поливинилхлорида, добавки, используемые при переработке, акриловые лаки, продукцию для ухода за напольными покрытиями, изолирующие материалы и герметики, жидкости для автомобильных трансмиссий, добавки к маслам для картера двигателя, покрытия для автомобилей, ионообменные смолы, клеевые составы для электроники, покрытия для металлов и акриловые волокна. В частности, метакриловая кислота и эфиры метакриловой кислоты высоко оцениваются в этих и в других областях применения, поскольку они повышают твердость продукции, в которой они используются. В случае применения их в определенной продукции они повышают химическую стойкость, также устойчивость к облучению видимым светом и к УФ-излучению. В связи с этим метакриловую кислоту и эфиры метакриловой кислоты часто используют в таких областях практического применения, где требуются смолы с очень хорошей прозрачностью, прочностью и долговечностью в случае применения их на открытом воздухе.

Другие области применения представлены получением таких сополимеров, как метилметакрилат-бутадиен-стирольный сополимер, который используется в качестве модификатора для поливинилхлорида, в красках и в лаках на водной основе для получения покрытий, например, в латексных красках для применения в помещениях, в клеевых составах, а в последнее время в светорассеивающих пластинах для равномерного освещения в экранах на жидких кристаллах для компьютеров и телевизоров, например, в плоских экранах, а также в контактных линзах. Метилметакрилат применяется также для получения некорродирующих протезов таких анатомических органов, как коронарные артерии сердца.

Специальные производные метакрилатных эфиров, например, с алкиловыми и ариловыми спиртами, с гидроксиспиртами, с полиэтиленгликолями, с четвертичными аммонийными производными и с аминоспиртами, наряду с другими областями применения используются, например, в контактных линзах, в покрытиях, в средствах для повышения биодоступности лекарств, в средствах с контролируемым выделением активных веществ, в клеевых составах, в смазках, в средствах для улучшения текучести, в средствах для улучшения совместимости в полимерных смесях, в связующих средствах, они применяются для упаковки продуктов питания, в лаках и свободных от поливинилхлорида средствах для обработки днища автомобильных

кузовов.

Во многих областях применения метакриловой кислоты и/или ее производных серьезное внимание уделяется внешнему виду, в частности, цветности продукции, когда в предпочтительном случае продукция должна быть как можно более бесцветной.

Коммерческое производство метакриловой кислоты проводят, наряду с другими способами, путем газофазного окисления на гетерогенном катализаторе изобутилена, трет-бутанола, метакролеина или изомасляного альдегида. Получаемую при этом газобразную реакционную фазу превращают в водный раствор метакриловой кислоты при охлаждении и конденсировании, в случае необходимости ее отделяют от таких низкокипящих веществ, как, например, ацетальдегид, ацетон, уксусная кислота, акролеин и метакролеин, и после этого направляют в колонну экстракции растворителем для того, чтобы извлечь и отделить метакриловую кислоту с помощью такого подходящего средства для экстракции, как, например, короткоцепочечные углеводороды. После этого для получения чистой метакриловой кислоты выделенную метакриловую кислоту очищают, например, с помощью дистилляции, для отделения ее от таких высококипящих примесей, как, например, бензойная кислота, малеиновая кислота и терефталевая кислота. Такой известный способ описан, например, в заявке на европейский патент №0710643 А1. Наряду с этим так называемым С₄-процессом для получения метакриловой кислоты можно также применять так называемый ацетон-циангидриновый процесс (АСН-процесс), в соответствии с которым в качестве исходных соединений используются цианистоводородная кислота и ацетон. Ацетон-циангидрин образуется по реакции ацетона с цианистоводородной кислотой и превращается в метакриловую кислоту в присутствии воды и серной кислоты. Такой способ описан, например, в заявке на европейский патент №0999200 А1.

В частности, образующиеся в качестве побочных продуктов при получении метакриловой кислоты в С₄-процессе альдегиды, которые поглощают в ультрафиолетовой области, приводят, даже в очень низких концентрациях, к нежелательному окрашиванию метакриловой кислоты в желтый цвет, что приводит также к нежелательному окрашиванию получаемой из такой метакриловой кислоты конечной продукции. Интенсивность окрашивания метакриловой кислоты количественно характеризуют с помощью так называемого «показателя АРНА», который обычно определяют в соответствии со стандартом ASTM D 1209. Известны применявшиеся ранее способы ослабления такого окрашивания метакриловой кислоты путем добавления реагентов, которые взаимодействуют с такими альдегидами. В этой связи известно, например, добавление таких аминов, как, например, гидразин, этилендиамин, анилин или полиамины, а также добавление п-фенилендиаминов, как это описано в заявке на европейский патент №0312191 А2.

И все же недостаток представленных выше способов получения чистой метакриловой кислоты при реализации С₄-процесса состоит в том, что в дополнение к процессу экстракции нужно использовать еще не менее двух дополнительных стадий дистилляции для того, чтобы отделить низкокипящие и высококипящие примеси. Поскольку при термическом воздействии метакриловая кислота имеет склонность к образованию димеров метакриловой кислоты, олигомеров метакриловой кислоты и полимеров метакриловой кислоты, такие дополнительные стадии дистилляции приводят к снижению выхода метакриловой кислоты в результате образования димеров, олигомеров или полимеров.

В соответствии с изложенным, основная задача настоящего изобретения состояла в

преодолении или, по крайней мере, в ослаблении отрицательных факторов известных ранее способов.

В соответствии с этим целью настоящего изобретения является разработка более простого, более эффективного, реализуемого за более короткое время и с меньшими затратами способа повышения чистоты метакриловой кислоты, в частности, для того, чтобы сделать ее более пригодной для применения при получении других продуктов ее превращений, в частности, там, где требуется как можно более полная минимизация окрашивания продукции.

Вклад в решение не менее чем одной из представленных выше проблем вносят основные положения главных п.п. формулы изобретения. В относящихся к главным п.п. формулы изобретения подпунктах описываются предпочтительные варианты реализации изобретения.

Решение представленных выше задач обеспечивается способом получения чистой метакриловой кислоты, включающим по крайней мере стадии способа:

а) окисление в газовой фазе C_4 -соединения с целью получения газовой фазы, в состав которой входит метакриловая кислота,

б) конденсирование содержащей метакриловую кислоту газовой фазы с получением водного раствора метакриловой кислоты,

в) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты с целью получения по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта,

г) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из не менее чем одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта с применением способа термического разделения для получения чистой метакриловой кислоты.

Направляемое на окисление в газовой фазе C_4 -соединение на стадии а) соответствующего изобретению способа в предпочтительном случае представляет собой C_4 -соединение, выбираемое из изобутилена, трет-бутилового спирта и метакролеина или из смеси двух или нескольких этих соединений.

В предпочтительном случае окисление в газовой фазе на стадии а) соответствующего изобретению способа протекает в присутствии по крайней мере одного катализатора окисления. В случае, когда C_4 -соединение представляет собой изобутилен или трет-бутиловый спирт, окисление в газовой фазе с целью получения газовой фазы, в состав которой входит метакриловая кислота, может проводиться в одну стадию, при этом в данном контексте одностадийный процесс рассматривается как протекающее в основном в одном реакционном объеме в присутствии не менее чем одного катализатора первичное окисление с образованием метакролеина и следующее за этим окисление до метакриловой кислоты. В альтернативном случае окисление в газовой фазе на стадии а) можно проводить на более чем одной стадии, в предпочтительном случае на двух стадиях, в предпочтительном случае в двух или более реакционных объемах, которые отделены один от другого, при этом в предпочтительном случае используют два или несколько катализаторов, и каждый катализатор в предпочтительном случае присутствует в отдельных реакционных объемах, отдельно от других катализаторов. При двухстадийном окислении в газовой фазе первая стадия в предпочтительном случае представляет собой по крайней мере частичное окисление C_4 -соединения до метакролеина, за которым следует по крайней мере частичное окисление метакролеина до метакриловой кислоты, В соответствии с этим, например, на первой стадии реакции предпочтительно присутствие не менее чем одного катализатора, подходящего для окисления по крайней мере одного C_4 -

соединения до метакролеина, а на второй стадии реакции присутствует не менее чем один катализатор, подходящий для окисления метакролеина до метакриловой кислоты.

Подходящими условиями реакции для каталитического окисления в газовой фазе являются, например, температуры от примерно 250°C до примерно 450°C, в предпочтительном случае от примерно 250°C до примерно 390°C, и давления от примерно 1 атм до примерно 5 атм. Объемная скорость может изменяться в пределах от примерно 100 до примерно 6000 ч⁻¹ (NTP) и в предпочтительном случае от примерно 500 до примерно 3000 ч⁻¹. Окисление, например, окисление в газовой фазе, такого исходного C₄-соединения, как изобутилен до метакролеина и/или до метакриловой кислоты, а также используемые для этого катализаторы, широко представлены в литературе, они известны, например, по патентам США №5248819, №5231226, №5276178, №6596901 В1, №4652673, №6498270, №5198579, №5583084.

В частности, предпочтительные катализаторы и способы, подходящие для окисления изобутилена или трет-бутанола до метакролеина и/или до метакриловой кислоты описаны в заявке на европейский патент №0267556 А2, в частности, предпочтительные катализаторы для окисления метакролеина до метакриловой кислоты описаны в заявке на европейский патент №0376117 А1. Эти документы включены в данные материалы в качестве ссылок и образуют часть описания настоящего изобретения.

Окисление в газовой фазе метакролеина до метакриловой кислоты в соответствующем изобретению способе в предпочтительном случае протекает при температурах от примерно 250°C до примерно 350°C и ниже при давлениях от примерно 1 атм до примерно 3 атм и при объемной скорости подачи от примерно 800 до примерно 1800 нормальных литров на литр в час (нл/л/ч).

В качестве окислителя в общем случае применяют кислород, например, в составе воздуха или в виде чистого кислорода или же в виде кислорода, разбавленного таким по крайней мере одним инертным в условиях проведения реакции газом, как по крайней мере один из перечисляемых далее: азот, монооксид углерода и диоксид углерода, при этом предпочтительным окислителем является воздух, а азот и/или диоксид углерода являются предпочтительными газами для разбавления. Если в качестве разбавителя применяют диоксид углерода, то в предпочтительном случае этот диоксид углерода возвращают в процесс после сжигания, в предпочтительном случае после каталитического или термического сжигания, которое проводят по завершении по крайней мере одной из стадий в), г) и д) соответствующего изобретению способа. Газ, подаваемый в газовую фазу на окисление на стадии а) соответствующего изобретению способа, в предпочтительном случае содержит также воду, которая в общем случае присутствует в нем в виде водяного пара. Кислород, инертный газ или газы и воду можно подавать в реакционную фазу вместе с C₄-соединением перед проведением реакции в газовой фазе или во время проведения реакции или же как перед проведением реакции, так и во время проведения реакции в газовой фазе.

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа на стадию а) подают смесь, включающую по крайней мере одно C₄-соединение, воздух или кислород и возвращаемый на рецикл выходящий из реактора газ, в предпочтительном случае выходящий из реактора газ, который перед возвращением на рецикл был подвергнут сжиганию. Предпочтительно, когда выходящий из реактора газ содержит по крайней мере одно непрореагировавшее C₄-соединение, по крайней мере один оксид углерода, азот и кислород, а также воду в зависимости от условий разделения и

от возможного участия в процессе стадии сжигания и ее эффективности.

В соответствии с изобретением при двухстадийном окислении в газовой фазе предпочтительное объемное соотношение C₄-соединение: кислород: вода: инертный газ на первой стадии составляет в общем случае 1:0,5-5:1-20:3-30, в предпочтительном случае 1:1-3:2-10:7-20. Объемное соотношение метакролеин: кислород: вода: инертный газ на второй стадии составляет 1:1-5:2-20:3-30, в предпочтительном случае 1:1-4:3-10:7-18.

На стадии б) соответствующего изобретению способу конденсируют газовую фазу, содержащую метакриловую кислоту, и получают конденсат в виде водного раствора, включающего метакриловую кислоту. Конденсирование можно проводить любым известным специалисту подходящим способом, например, путем охлаждения содержащей метакриловую кислоту газовой фазы до температуры ниже точки росы не менее чем одной из компонент, в частности, не менее чем одной из компонент, представленных водой и метакриловой кислотой. Подходящие способы охлаждения известны специалисту, в их число входит, например, охлаждение в не менее чем одном теплообменнике или быстрое охлаждение, например, распылением газовой фазы с жидкостью, например, с водой, водной композицией или с таким органическим растворителем, как, например, ароматические или алифатические углеводороды или смеси не менее чем двух из них, при этом в предпочтительном случае органические растворители имеют сравнительно низкое давление паров в условиях быстрого охлаждения, это могут быть гептан, толуол или ксилол, при этом в соответствии с изобретением предпочтение отдается воде, а в еще более предпочтительном случае используют по крайней мере часть конденсата, образовавшегося на стадии быстрого охлаждения. Подходящие способы быстрого охлаждения известны специалисту, например, по материалам патента ФРГ №2136396, заявки на европейский патент №297788 A2, №297445 A2, патента Японии №01193240, №01242547, №01006233, заявки на патент США №2001/0007043 A1, №6596901 B1, патента США 4956493, заявки на патент США 4618709 B1, патента США 5248819, основные положения которых, относящиеся к быстрому охлаждению акриловой и метакриловой кислот, включены в настоящие материалы и образуют часть описания настоящего изобретения. В соответствии с изобретением предпочтительно, когда газовую фазу охлаждают до температуры от 40 до 80°C и промывают водой и/или конденсатом со стадии быстрого охлаждения с целью получения содержащего метакриловую кислоту водного раствора, который может также включать переменные количества таких примесей, как уксусная кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, цитраконовая кислота, акриловая кислота и муравьиная кислота, а также такие альдегиды, как формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, акролеин, метакролеин, кетоны и непрореагировавшее C₄-соединение или соединения. Эти примеси, а также вода, должны быть отделены как можно более полно для того, чтобы получить метакриловую кислоту высшей степени чистоты.

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа стадия процесса в) включает следующие далее технологические операции:

в1а) экстрагирование метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты с помощью органического экстрагента с получением водной фазы и органической фазы,

в1б) отделение по крайней мере части органического экстрагента от органической фазы с помощью по крайней мере одного термического сепарационного процесса с целью получения по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту

кубового продукта, представляющего собой содержащий метакриловую кислоту сырой продукт.

5 Экстрагирование метакриловой кислоты из содержащего метакриловую кислоту водного раствора на стадии выделения в соответствии с операцией в1а) проводят с помощью органического экстрагента, например не менее чем одного органического растворителя, который в основном не смешивается с водой, и проводят это так, чтобы могли образовываться водная фаза и органическая фаза. Предпочтительные органические растворители, которые можно применять на стадии в)
10 соответствующего изобретения способа, имеют различные температуры кипения, однако в предпочтительном случае эти температуры кипения не превышают температуру кипения метакриловой кислоты. Предпочтительно, когда в соответствующем изобретению способе органический экстрагент, применяемый в процессе в операции в1а), имеет температуру кипения менее 161°C, определенную при атмосферном давлении. Органический экстрагент может быть после этого в принципе отделен от метакриловой кислоты, например, с помощью дистилляции, в предпочтительном случае по крайней мере частично, в предпочтительном случае отгоняют основную его часть на технологической операции в1б) соответствующего изобретению способа, в соответствии с которой он может быть по крайней мере частично выделен в качестве более низкокипящей по сравнению с чистой метакриловой кислотой фракции на более высоком уровне устройства для дистилляции. Отделенный органический экстрагент может быть снова возвращен на технологическую операцию в1а), в случае необходимости после по крайней мере одной операции по охлаждению и/или после операции по очистке. Предпочтительные органические растворители для этого этапа выбирают, в частности, из алканов и ароматических соединений, в предпочтительном случае это алкилароматические соединения, углеводороды, при этом в особо предпочтительном случае по крайней мере один из органических растворителей выбирают из гептана, толуола и ксилола, а самым предпочтительным растворителем является гептан, лучше всего н-гептан. Экстрагирование можно проводить любым известным способом, который оценивается специалистом как подходящий для этого, например, это может быть промывочная колонна, сепаратор для разделения фаз или другие устройства,
35 подходящие для отделения органической фазы от водной фазы. В органическую фазу переходит по крайней мере часть метакриловой кислоты, в предпочтительном случае не менее примерно 50 масс.%, в более предпочтительном случае не менее примерно 70 масс.%, в еще более предпочтительном случае не менее примерно 80 масс.%, в наиболее предпочтительном случае не менее примерно 90 масс.% содержащейся в
40 водном растворе метакриловой кислоты.

На операции в1б) этого варианта соответствующего изобретению способа органический экстрагент по крайней мере частично отделяют от органической фазы с помощью процесса термического разделения. Подходящие для этого процессы
45 термического разделения известны специалисту, при этом в соответствии с изобретением предпочтение отдается дистилляции, ректификации и аналогичным процессам. В соответствии с изобретением можно проводить один или несколько процессов разделения. Во время дистилляции происходит отделение компонент с температурой кипения ниже температуры кипения метакриловой кислоты, в предпочтительном случае их отбирают в головной части дистилляционной колонны или на соответствующем уровне колонны для фракционирования или ректификационной колонны, а в кубовой фазе происходит обогащение метакриловой

кислотой. Низкокипящими компонентами, которые в предпочтительном случае наряду с органическим экстрагентом отделяются в головной части колонны, могут быть представленные выше побочные продукты, а также непрореагировавшее C₄-соединение или C₄-соединения. Можно также по крайней мере частично выделять непрореагировавшее C₄-соединение или C₄-соединения с помощью промывки выходящего из колонны газа водой при низкой температуре или продувки воздухом или инертными газами. Выделенное непрореагировавшее C₄-соединение или C₄-соединения могут быть после этого снова направлены на окисление в газовой фазе для того, чтобы получить максимально возможную степень превращения.

В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа стадия процесса в) включает следующие далее технологические операции:

в2а) кристаллизация по крайней мере части метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты,

в2б) в случае необходимости промывка кристаллизованной метакриловой кислоты,

в2γ) плавление по крайней мере части кристаллизованной метакриловой кислоты для получения расплавленной кристаллизованной метакриловой кислоты в качестве по крайней мере одного продукта, содержащего сырую метакриловую кислоту.

Кристаллизацию на технологической операции в2а) можно проводить известными специалисту способами по такой непрерывной или периодической схеме кристаллизации, как динамическая или статическая кристаллизация или же их сочетание, например, это кристаллизация из расплава, кристаллизация при охлаждении со скребками, фракционированная кристаллизация, послойная кристаллизация, суспензионная кристаллизация, кристаллизация в падающей пленке и подобные им или любые сочетания двух или нескольких таких способов, при этом предпочтение отдается кристаллизации из расплава. Когда кристаллизацию из расплава проводят в рамках соответствующего изобретению способа, предпочтительно, чтобы кристаллизация проводилась в не менее чем одном цикле плавления и кристаллизации. В предпочтительном варианте кристаллизации из расплава в соответствии с изобретением по крайней мере часть расплава кристаллизованной метакриловой кислоты используют для промывки по крайней мере части кристаллизованной метакриловой кислоты. Подходящие способы представлены, например, в WO №02/055469 A1, №99/14181, №01/77056 A1, в патенте США №5504247, основные положения которых, относящиеся к кристаллизации, включены в настоящие материалы в качестве ссылок и образуют часть описания настоящего изобретения.

На стадии г) соответствующего изобретению способа содержащий метакриловую кислоту сырой продукт, полученный на стадии в), подвергают дополнительному термическому разделению для выделения чистой метакриловой кислоты. Понятие чистой метакриловой кислоты относится к метакриловой кислоте, в составе которой содержится менее 1 масс.%, в предпочтительном случае менее 0,8 масс.%, в еще более предпочтительном случае менее 0,5 масс.%, в особо предпочтительном случае менее 0,3 масс.% примесей из расчета на общую массу метакриловой кислоты и примесей. Термическое разделение в предпочтительном случае представлено дистилляцией, когда примеси с более высокой по сравнению с метакриловой кислотой температурой кипения остаются в кубе, а чистую метакриловую кислоту в предпочтительном случае отбирают на уровне, расположенном выше уровня куба колонны. Можно также отбирать фазы с метакриловой кислотой в верхней и/или в нижней части колонны. Количество примесей в соответствующих фазах метакриловой кислоты определяют возможность отнесения ее к соответствующей изобретению

чистой метакриловой кислоте. В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт, направляемый на стадию г), включает в максимуме 95 масс.%, в более предпочтительном случае в максимуме 90 масс.% и в еще более предпочтительном случае в максимуме 85 масс.% метакриловой кислоты. Так, например, если концентрация метакриловой кислоты в органической фазе, полученной в соответствии с изобретением на операции в1а), не соответствует этому аспекту изобретения, то перед реализацией способа термического разделения на операции в1б) соответствующего изобретению способа можно довести эту концентрацию до требуемого значения, например, путем добавления или удаления, в предпочтительном случае удаления, компонент фазы. Это можно осуществить, например, за счет добавления промежуточных операций по разделению, например, дистилляции для отделения низкокипящих или высококипящих составляющих, фильтрации для удаления твердых примесей, кристаллизации и подобных операций. В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа направляемый на стадию способа г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт был получен в результате дистилляции или кристаллизации композиции, содержащей не менее 5 масс.%, в предпочтительном случае не менее 10 масс.% и в еще более предпочтительном случае не менее 15 масс.% углеводов с числом атомов углерода от четырех до восьми. Углеводы с числом атомов углерода от четырех до восьми в соответствии с изобретением могут включать любое из таких соединений, как уксусная кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, цитраконовая кислота, акриловая кислота и муравьиная кислота, а также альдегиды, кетоны и непрореагировавшее C₄-соединение или C₄-соединения.

В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа направляемый на стадию способа г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт имеет показатель APHA (American Public Health Association) в соответствии с DIN ISO 6271 не менее 100, в предпочтительном случае не менее 250 и в еще более предпочтительном случае не менее 500. Показатель APHA, называемый также платинокобальтовым показателем цветности или цветностью по Хазену, представляет собой стандартное определение цветности раствора или жидкости в сравнении с цветом окрашенных стандартных платинокобальтовых растворов; в типичном случае его используют для определения желтизны материала, при этом более высокое значение показателя APHA соответствует более интенсивному желтому окрашиванию. Более детальное описание показателя APHA представлено в «The Measurement of Appearance», 2-е Изд., Richard S. Hunter и Richard W. Harold, Wiley, 1987, стр.211 и 214, а также в заявке на патент США №7002035 B2, основные положения этих работ включены в данное описание в виде ссылок и представляют собой часть объекта настоящего изобретения.

В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа направляемый на стадию способа г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт включает метакриловую кислоту в количестве в пределах от 97 масс.% до 99,7 масс.%, в предпочтительном случае в количестве в пределах от 97,5 масс.% до 99,7 масс.%, в более предпочтительном случае в количестве в пределах от 98 масс.% до 99,6 масс.% и в еще более предпочтительном случае в количестве в пределах от 98,5 масс.% до 99,5 масс.%.

В предпочтительном варианте реализации соответствующего изобретению способа на стадии процесса г) метакриловую кислоту отделяют от по крайней мере части по

крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта с помощью ректификации, при этом чистую метакриловую кислоту отбирают из используемой для ректификации колонны через боковой вывод. Содержащие метакриловую кислоту фракции можно также отбирать из головной и из нижней части ректификационной колонны.

Предпочтительно, когда при реализации этого варианта соответствующего изобретению способа такую ректификацию на стадии г) проводят при давлении в кубе в пределах от 0,1 до 100 мбар, в предпочтительном случае в пределах от 0,5 до 90 мбар, в более предпочтительном случае в пределах от 1 до 80 мбар и в еще более предпочтительном случае в пределах от 5 до 70 мбар, в самом предпочтительном случае в пределах от 10 до 50 мбар. Эти пределы давления, лежащие ниже атмосферного давления, позволяют проводить ректификацию при более низких температурах, создают более мягкие условия проведения процесса и благодаря этому снижают степень олигомеризации и полимеризации метакриловой кислоты, что может приводить к увеличению выхода и экономии расхода энергии, а также к сокращению расхода используемого при этом ингибитора полимеризации и/или стабилизатора.

Предпочтительно также, когда при реализации этого варианта соответствующего изобретению способа такую ректификацию на стадии г) проводят при температуре в кубе в пределах от 40 до 200°C, в предпочтительном случае в пределах от 40 до 180°C, в более предпочтительном случае в пределах от 40 до 160°C, в еще более предпочтительном случае в пределах от 50 до 140°C, в еще более предпочтительном случае в пределах от 50 до 130°C, в еще более предпочтительном случае в пределах от 50 до 120°C, в еще более предпочтительном случае в пределах от 50 до 110°C и в наиболее предпочтительном случае в пределах от 50 до 100°C. В частности в предпочтительном аспекте этого варианта соответствующего изобретению способа ректификацию на стадии процесса г) проводят при температуре в кубе менее 90°C.

Предпочтительно также, когда в этом варианте соответствующего изобретению способа ректификационная колонна имеет от 0 до 10 теоретических тарелок на метр, в предпочтительном случае от 0,5 до 8 теоретических тарелок на метр, в более предпочтительном случае от 1 до 7 теоретических тарелок на метр, в еще более предпочтительном случае от 1,5 до 6 теоретических тарелок на метр. Теоретическая тарелка в процессе дистилляции представляет собой гипотетическую зону или участок, где жидкая и паровая фазы перегоняемого вещества находятся в равновесном состоянии по отношению друг к другу. Чем больше число теоретических тарелок, тем выше эффективность процесса разделения. Концепция и методика расчета теоретических тарелок хорошо известны специалисту. Поскольку реальные физические тарелки, перегородки или полки или же такие аналогичные элементы конструкции, как слои насадки, например, состоящие из колец Рашига или других структурированных насадок, редко соответствуют состоянию 100%-ного эффективного равновесия, число действительных тарелок обычно оказывается больше числа требуемых теоретических тарелок.

Предпочтительно, когда в рамках соответствующего изобретению способа коэффициент нагрузки по жидкости для ректификационной колонны лежит в пределах от 0,5 до 10 м³/м²ч, в предпочтительном случае в пределах от 1 до 5 м³/м²ч, в более предпочтительном случае в пределах от 1,5 до 3 м³/м²ч, в еще более предпочтительном случае в пределах от 1,7 до 2,5 м³/м²ч. В частности, выше бокового вывода ректификационной колонны это значение остается практически неизменным, поскольку в колонне находится преимущественно концентрированная метакриловая

кислота. Нагрузка по жидкости определяется свойствами продукта и выбранными пределами значений давления и температуры, при этом, например, более высокая нагрузка требует более высокого давления, а поэтому и более высокой температуры в кубе.

5 В частности, предпочтительно, когда в соответствии с изобретением на стадии г) отбор чистой метакриловой кислоты проводят на высоте между нижней четвертью и
10 верхней четвертью ректификационной колонны, в предпочтительном случае для этого используют боковой вывод. Это обеспечивает улучшенное отделение от примесей с
15 более высокой и более низкой температурами кипения по сравнению с метакриловой кислотой. Другие фракции метакриловой кислоты могут быть также получены на
20 различных уровнях по высоте, а также из головной части колонны и/или из куба. Такие другие фракции метакриловой кислоты, даже когда они содержат столько
15 примесей, что их нельзя считать соответствующей изобретению чистой метакриловой кислотой, могут в общем случае найти применение на следующих операциях по
20 химической переработке там, где нет необходимости в применении очень чистой метакриловой кислоты, или там, где отделение от примесей можно без особых
затруднений проводить на более поздних стадиях, например, в случае, когда
20 получаемый далее конечный или промежуточный целевой продукт переработки значительно отличается по температуре плавления или кипения, или же по
растворимости от присутствующих в нем примесей. Примерами таких получаемых
далее продуктов переработки служат эфиры метакриловой кислоты.

25 В одном из вариантов соответствующего изобретению способа может оказаться предпочтительным, чтобы поток поступающего на стадию г) по крайней мере одного
содержащего метакриловую кислоту сырого продукта встречал гидродинамическое
сопротивление при поступлении в ректификационную колонну или после этого. В
соответствии с изобретением поступающий на стадию г) содержащий метакриловую
30 кислоту сырой продукт можно подавать в куб ректификационной колонны, в ее
головную часть или в любую другую точку между кубом и головной частью
ректификационной колонны. В соответствии с изобретением предпочтительно, когда
поступающий в ректификационную колонну содержащий метакриловую кислоту
сырой продукт не поступает в колонну через боковой ввод или вводы для чистой
35 метакриловой кислоты напрямую. В частности, предпочтительно, когда содержащий
метакриловую кислоту кубовый продукт поступает через один или несколько боковых
вводов. В таком случае, например, это может происходить за счет физического
разбрызгивания с помощью гидродинамического сопротивления, в результате
40 которого поступающий в колонну поток содержащего метакриловую кислоту сырого
продукта в предпочтительном случае встречает преграду, дробясь при этом в
направлении основного потока поступающего в колонну содержащего метакриловую
кислоту сырого продукта в предпочтительном случае под углом в пределах от 60°
до 120°, в более предпочтительном случае под углом в пределах от 70° до 110°, в еще
45 более предпочтительном случае под углом в пределах от 80° до 100°, в самом
предпочтительном случае под углом в пределах от 85° до 95°, в наиболее
предпочтительном случае сопротивление потоку оказывается как можно более близко
к перпендикулярному направлению. В соответствии с этим угол, под которым поток
50 содержащего метакриловую кислоту сырого продукта встречается с преградой для
создания гидродинамического сопротивления, в предпочтительном случае
представляет собой угол, образуемый основным направлением потока поступающего
в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, с отклонением от

основного направления потока около $\pm 30^\circ$. Это может достигаться с помощью боковых вводов в виде трубок, выпускных отверстий и форсунок, включая известные специалисту фиксированные и/или поворотные вводы. Если содержащий метакриловую кислоту кубовый продукт поступает через боковой ввод в виде разбрызгивающей форсунки, то желательно, чтобы отверстие разбрызгивающей форсунки образовывало угол в пределах от примерно 60° до примерно 120° , в предпочтительном случае в пределах от примерно 70° до примерно 110° , в более предпочтительном случае в пределах от примерно 80° до примерно 100° , в еще более предпочтительном случае в пределах от примерно 85° до примерно 95° . Гидродинамическое сопротивление потоку может создаваться, например, разделительной стенкой, служащей для отделения бокового ввода от бокового вывода. В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа ректификационная колонна представляет собой колонну с гидродинамическим сопротивлением, создаваемым так называемой разделительной стенкой, которая отделяет по крайней мере один боковой ввод для содержащего метакриловую кислоту кубового продукта от по крайней мере одного бокового вывода для соответствующей изобретению чистой метакриловой кислоты. Разделительная стенка такого типа в предпочтительном случае находится в пределах не менее трех теоретических тарелок, расположенных выше по крайней мере одного из не менее чем одного бокового ввода и не менее чем одного бокового вывода, в предпочтительном случае самого верхнего из них, и в пределах по крайней мере трех теоретических тарелок ниже по крайней мере одного из не менее чем одного бокового ввода и не менее чем одного бокового вывода, в предпочтительном случае самого нижнего из них.

Можно также предотвращать смешивание поступающего продукта с чистой метакриловой кислотой за счет расположения бокового ввода не на том уровне, где находится штуцер вывода, или же путем комбинирования такого расположения с устройством для создания гидродинамического сопротивления. Если по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту кубовый продукт, полученный на стадии процесса в), вводят в ректификационную колонну в области от первой до пятой теоретических тарелок, лежащих ниже бокового вывода, то в соответствующих случаях разделительная стенка может быть элементом конструкции ректификационной колонны. В соответствии с этим, в еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт, полученный на стадии процесса в), можно подавать в ректификационную колонну между первой и пятой теоретическими тарелками ниже бокового вывода. В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт, полученный на стадии процесса в), подают в куб ректификационной колонны.

В соответствующем изобретению способе предпочтительно, когда отбираемое через боковой вывод ректификационной колонны количество чистой метакриловой кислоты в определенный временной интервал составляет от 40 до 80 масс.%, в предпочтительном случае от 50 до 80 масс.%, в более предпочтительном случае от 60 до 80 масс.% от количества полученного на стадии процесса в) содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, поступившего в ректификационную колонну в течение того же самого временного интервала. Остальное количество метакриловой кислоты, входящей в состав соответствующего количества содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, полученного на стадии процесса в) и

поступившего в ректификационную колонну в тот же самый соответствующий временной интервал, в предпочтительном случае отбирают из головной части и/или из куба ректификационной колонны. В рамках соответствующего изобретению способа можно также проводить термическое разделение на стадии процесса г) в присутствии 5 обесцвечивающего активного вещества. Обесцвечивающее активное вещество в общем случае применяют для улучшения цветности продукта в результате по крайней мере частичного удаления и/или разложения физическим и/или химическим путем по 10 крайней мере одной окрашенной примеси и/или по крайней мере одного исходного продукта для образования окрашенной примеси. Примеси, которые могут присутствовать по ходу реализации соответствующего изобретения способа, включают альдегиды и органические кислоты, например, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, метакролеин, пропионовый альдегид, н-бутиральдегид, бензальдегид, 15 фурфурол, кротоновый альдегид, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, пропионовую кислоту. При этом в соответствии с изобретением могут найти применение любые известные специалисту и представляющиеся подходящими обесцвечивающие активные вещества. Обесцвечивающими активными веществами могут быть, например, вещества, которые могут адсорбировать или которые 20 адсорбируют окрашенные соединения и/или исходные продукты для образования окрашенных соединений. Примерами таких материалов служат активированный уголь, ионообменные смолы, цеолиты, силикаты, алюминаты, молекулярные сита и подобные им; они могут находиться в любой подходящей форме, например, в виде порошков, гранул или шариков. Речь при этом может идти и о других известных в 25 этой области активных обесцвечивающих веществах, например, это могут быть соединения, которые связывают примеси, в частности, альдегидные примеси, например, это такие аминные соединения, как алкиламины, ариламины, арилалкиламины, алканоламины, гидразины и производные гидразинов.

Обесцвечивающие активные вещества в предпочтительном случае берут в количестве в пределах от 0 до 5 масс.%, в предпочтительном случае в пределах от 0,0001 до 3 масс.%, в более предпочтительном случае в пределах от 0,0005 до 3 масс.%, в еще более предпочтительном случае в пределах от 0,005 до 2 масс.% и в еще более 30 предпочтительном случае в пределах от 0,001 до 1 масс.%, в наиболее предпочтительном случае в количестве от 0,001 до 0,5 масс.%.

Если в соответствующем изобретению способе применяется активное обесцвечивающее вещество, то предпочтительно, чтобы активное обесцвечивающее 35 вещество представляло собой производное гидразина, в предпочтительном случае это соль аминокуанидиния. В частности, в предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа соль аминокуанидиния представляет собой бикарбонат аминокуанидиния, называемый также кислым карбонатом аминокуанидиния. Если в соответствующем изобретению способе применяется активное обесцвечивающее 40 вещество, то предпочтительно, чтобы активное обесцвечивающее вещество добавлялось

А) к не менее чем одному содержащему метакриловую кислоту сырому продукту, полученному на стадии процесса в) перед термическим разделением на стадии процесса г), или

Б) по ходу термического разделения на стадии процесса г).

Если обесцвечивающее активное вещество прибавляют в соответствии с А) к не менее чем одному содержащему метакриловую кислоту сырому продукту, полученному на стадии процесса в), перед термическим разделением на стадии

соответствующего изобретению процесса г), то в предпочтительном случае его добавляют после выведения кубового продукта из аппарата, в котором проводилась стадия в), перед подачей в аппарат, в котором проводится стадия г). Такое прибавление может также проводиться одновременно с подачей не менее чем одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, полученного на стадии процесса в), на стадию процесса термического разделения г), например, путем прибавления обесцвечивающего активного вещества в точке подачи по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, полученного на стадии процесса в), на стадию процесса термического разделения г). Если обесцвечивающее активное вещество прибавляют в соответствии с Б) по ходу термического разделения на стадии процесса г), то его можно прибавлять в любой представляющейся специалисту подходящей точке, например, путем подачи в головную часть или в куб дистилляционной колонны или ректификационной колонны или же в боковой ввод, в предпочтительном случае колонна в это время находится в рабочем состоянии.

Для предотвращения олигомеризации и/или полимеризации, а также других реакций метакриловой кислоты во время таких термических операций, как представленные выше, можно добавлять по крайней мере один ингибитор и/или стабилизатор по ходу соответствующего изобретению процесса. Добавление ингибитора и/или стабилизатора можно проводить на любой стадии процесса, но в предпочтительном случае добавление проводят перед реализацией или во время реализации по крайней мере одной из стадий в2а) или г), или же тем же самым путем или в то же самое время, что и представленное выше прибавление обесцвечивающего активного вещества. В известных способах, в соответствии с которыми продукт выводят в виде паров из головной части колонны, продукт приходится снова полностью стабилизировать добавлением стабилизатора и/или ингибитора после выхода из колонны, то есть стабилизатор должен быть добавлен как в колонну, так и к перегнанному продукту. В соответствующем изобретению способе добавление ингибитора и/или стабилизатора можно проводить в колонне, например, с флегмированием в головной части колонны при реализации операции в1β) или стадии г), в предпочтительном случае на стадии г), или через нижний ввод в колонну, причем нижний ввод может быть расположен выше, ниже или на том же самом уровне, что и боковой вывод для чистой метакриловой кислоты. Особое преимущество соответствующего изобретению способа состоит в том, что количество стабилизатора и/или ингибитора в чистой метакриловой кислоте, отбираемой через боковой отвод, в частности, через боковой отвод для жидкой фазы, например, для отбора метакриловой кислоты в жидком виде, может регулироваться прибавлением стабилизатора и/или ингибитора в головной части колонны, в связи с чем отпадает необходимость в дополнительном прибавлении стабилизатора и/или ингибитора к получаемой чистой метакриловой кислоте. Возможность этого объясняется тем, что колонна практически равномерно нагружена жидкостью по ее высоте, в частности, на стадии д) соответствующего изобретению способа, при этом по всей колонне превалирует высокая концентрация метакриловой кислоты. Поэтому в рамках соответствующего изобретению способа может оказаться ненужным дополнительное добавление стабилизатора/ингибитора к получаемому в колонне продукту. В соответствии с этим предпочтительным аспектом соответствующего изобретению способа является прибавление стабилизатора и/или ингибитора в головную часть колонны, в предпочтительном случае через флегму в головной части колонны. В соответствии с изобретением можно также проводить прибавление или прибавление дополнительного количества стабилизатора и/или ингибитора к

метакриловой кислоте, отводимой из колонны на стадии д) соответствующего изобретению способа. Подходящие стабилизаторы и ингибиторы известны специалисту, в их число входят, например, гидрохинон, монометилловый эфир гидрохинона, пара-нитрозофенол, пара-метокси-фенол или фенотиазин.

Предпочтительно, когда в соответствующем изобретению способе на стадии процесса г) из не менее чем одного полученного на стадии процесса в) содержащего метакриловую кислоту сырого продукта осаждается менее 5 масс.%, в предпочтительном случае менее 1,5 масс.% примесей, в особо предпочтительном случае вообще не осаждаются примеси, отличные от метакриловой кислоты. Осаждения таких примесей, как полимерные и/или олигомерные метакрилаты, наряду с другими причинами, обуславливают перерывы в работе реактора, например, для обязательной очистки и/или разблокировки реактора, поэтому количество примесей должно быть минимизировано. Это имеет место при осуществлении процесса как по непрерывной схеме, так и по периодической схеме, но более всего это относится к непрерывным процессам.

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа по непрерывной схеме работает по крайней мере стадия процесса г). В соответствии с изобретением не исключается работа по периодической схеме, например, с введением в процесс отдельных партий исходного сырья, но предпочтение отдается работе по непрерывной схеме. Работа по непрерывной схеме - это процесс, в соответствии с которым по крайней мере полученный на стадии процесса в) содержащий метакриловую кислоту сырой продукт непрерывно подается на стадию процесса г), а чистая метакриловая кислота и другие фазы с метакриловой кислотой, если они получаются, непрерывно отбираются со стадии процесса г).

Изобретение относится также к установке для получения метакриловой кислоты, в состав которой входят по крайней мере перечисляемые далее компоненты, находящиеся в текущем контакте между собой:

- а1) модуль окисления в газовой фазе,
- б1) абсорбционный модуль,
- в1) модуль разделения и
- г1) модуль очистки;

при этом модуль очистки включает по крайней мере одну дистилляционную колонну, а дистилляционная колонна имеет по крайней мере один боковой вывод для чистой метакриловой кислоты.

Понятие «текущего контакта» в данном контексте означает, что рабочие модули соединены между собой так, чтобы рабочая фаза, которая может представлять собой жидкость, пар, газ, сверхкритическую жидкость или любую другую подвижную фазу, могла перемещаться из одного модуля в не менее чем один другой модуль. Это может достигаться, например, при прямом перемещении по трубкам или трубопроводам, изготовленным, например, из такого устойчивого по отношению к реагентам и к условиям проведения процесса материалам, как нержавеющая сталь или стекло или же другие известные специалисту подходящие материалы, однако могут быть использованы и промежуточные емкости в виде цистерн на колесах или же хранилищ или резервуаров, расположенных между модулями. В случае, когда осуществляется подача газа и он должен оставаться в газообразном состоянии, предпочтительно, чтобы его подавали, поддерживая температуру ниже точки росы для этого газа. Если же подается жидкость, то в предпочтительном случае подачу этой жидкости осуществляют при такой температуре, которая превышает температуру

кристаллизации и/или температуру осаждения для жидкости и/или для присутствующих в этой жидкости компонент. Это может достигаться за счет изоляции и/или нагревания подающих соответствующий газ или соответствующую жидкость коммуникаций. Все реакторы, колонны и другие компоненты устройства в
5 предпочтительном случае изготавливают из материала, который устойчив к действию реagens и к таким условиям проведения процесса, как температура и давление, действию которых они подвергаются.

Модуль окисления в газовой фазе в предпочтительном случае включает по крайней
10 мере один реактор, подходящий для проведения реакций в газовой фазе, в частности, он представляет собой реактор для работы под давлением, в предпочтительном случае он представляет собой реактор с множеством трубок, например, это кожухотрубный реактор, это может быть также по крайней мере один пластинчатый реактор и/или по
15 крайней мере один реактор с псевдооживленным слоем, при этом предпочтение отдается реактору с множеством трубок. Особое предпочтение отдается по крайней мере одному реактору с множеством трубок, в котором катализатор окисления находится в не менее чем одной трубке, в предпочтительном случае трубки заполнены или покрыты катализатором, в предпочтительном случае они заполнены
20 катализатором окисления. Катализаторы окисления, которым в соответствии с изобретением отдается предпочтение, были представлены выше в связи с описанием соответствующего изобретению способа. Материалы реактора должны быть устойчивы и в предпочтительном случае инертны по отношению к реагентам и к
25 условиям внутри реактора. Подходящие реакторы могут поставляться, например, компанией MAN DWE GmbH, Deggen Dorfer Werft, Германия, или INI Corporation, Япония, их выбор относится к общей компетенции специалиста в этой области.

При двухстадийном окислении в газовой фазе модуль окисления в газовой фазе может включать по крайней мере две реакционные зоны, каждая из которых содержит
30 катализатор окисления. Эти по крайней мере две реакционных зоны могут представлять собой по крайней мере две реакционных зоны в одном реакторе или по крайней мере два реактора. Катализатор окисления в первой реакционной зоне в предпочтительном случае представляет собой катализатор для окисления по крайней мере одного C₄-соединения, в предпочтительном случае изобутилена и/или трет-
35 бутанола, до метакролеина, а катализатор окисления во второй реакционной зоне в предпочтительном случае предназначен для окисления метакролеина до метакриловой кислоты. Подходящие катализаторы были представлены выше в связи с описанием соответствующего изобретению процесса.

В предпочтительном аспекте соответствующего настоящему изобретению
40 аппаратного оборудования к модулю для проведения окисления в газовой фазе подходит по крайней мере одна питающая линия для по крайней мере одного источника окислителя, в предпочтительном случае кислорода, в предпочтительном случае воздуха, и по крайней мере одна питающая линия для воды и/или пара. Если
45 модуль для окисления в газовой фазе включает по крайней мере первую и другие зоны окисления, то аппарат может включать по крайней мере одну линию подачи для по крайней мере одного источника окислителя и по крайней мере одну линию подачи для воды и/или пара для каждой зоны окисления. Аппарат может также включать линию
50 подачи для такого разбавителя, как азот, аргон и/или диоксид углерода, в предпочтительном случае это азот или диоксид углерода, например содержащий диоксид углерода циркулирующий газ, поступающий из модуля каталитического сжигания или из модуля термического сжигания. Соответствующие линии подачи

должны быть изготовлены из материала, который устойчив к реагентам и к условиям их работы, например, из нержавеющей стали или из стекла. В предпочтительном конструкционном варианте кислород, разбавитель и воду подают в материальный поток C₄-соединения перед входом его в соответствующий реактор так, чтобы в реактор поступала уже готовая смесь.

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению выполнения аппаратуры абсорбционный модуль представляет собой модуль быстрого охлаждения (закалочный модуль). Предпочтительно, когда метакриловую кислоту, содержащуюся в выходящей из каталитической реакционной зоны, конденсируют в модуле абсорбции в виде раствора, в предпочтительном случае в виде водного раствора, содержащего метакриловую кислоту в качестве основного продукта окисления. Непрореагировавший метакролеин может быть также отделен в модуле абсорбции и в случае необходимости направлен обратно в зону окисления в газовой фазе для дальнейшего превращения. Абсорбционные устройства, подходящие для применения в соответствующем изобретению аппаратуре, известны специалистам в данной области. Стадию б) соответствующего изобретения способа в предпочтительном случае проводят в модуле абсорбции.

В предпочтительном варианте исполнения соответствующего изобретению устройства модуль разделения включает

в1а) экстракционный модуль и

в2а) по крайней мере одну первичную дистилляционную колонну, при этом по крайней мере одна первичная дистилляционная колонна оборудована по крайней мере одним расположенным в нижней части патрубком для вывода жидкости, соединяющим ее с не менее чем одной дистилляционной колонной.

В этом варианте соответствующего изобретению устройства за абсорбционным модулем следует экстракционный модуль. Содержащий метакриловую кислоту водный раствор, образовавшийся в абсорбционном модуле, направляют в экстракционный модуль, в который подается органический растворитель и в котором этот растворитель извлекает в предпочтительном случае основную часть метакриловой кислоты. Предпочтительно, когда органический растворитель практически совсем не смешивается с водой и тогда образуется по крайней мере частично освобожденная от метакриловой кислоты водная фаза и содержащая метакриловую кислоту органическая фаза. Подробности, относящиеся к органическим растворителям, которым отдается предпочтение, приведены выше при описании стадии процесса в1а).

Не менее чем одна первая дистилляционная колонна соответствующего изобретению модуля разделения в предпочтительном случае рассчитана так, чтобы она соответствовала операции в1β) соответствующего изобретению процесса. Первая дистилляционная колонна модуля разделения и по крайней мере одна дистилляционная колонна модуля очистки могут быть напрямую связаны между собой так, чтобы содержащий метакриловую кислоту кубовый продукт с первой дистилляционной колонны модуля разделения непосредственно направлялся в дистилляционную колонну модуля очистки. Перед двумя этими колоннами, между ними или после них может быть также установлен дополнительный аппарат. Такие дополнительные компоненты могут быть выбраны из числа известных специалисту в этой области, если он считает это целесообразным; этим аппаратом может быть по крайней мере один абсорбер, кристаллизатор, экстрактор, фильтр, устройство для нагревания, охлаждения и/или для промывки. В предпочтительном варианте

соответствующего изобретению устройства куб первой дистилляционной колонны модуля разделения соединен соответствующей линией с патрубком подачи по крайней мере одной дистилляционной колонны модуля очистки. Ввод в не менее чем одну дистилляционную колонну модуля очистки может осуществляться через боковой патрубок, через подающее устройство в головной части, например, во флегму продукта в головной части после его конденсации, или через линию подачи в кубовую часть.

В другом предпочтительном варианте соответствующего изобретению устройства модуль разделения включает

в 1б) узел кристаллизации и

в 1в) в случае необходимости промывочный узел

В соответствии с этим вариантом соответствующего изобретению устройства за абсорбционным модулем следует модуль кристаллизации и в случае необходимости промывочный узел. В модуле кристаллизации полученный в абсорбционном модуле раствор водной метакриловой кислоты в общем случае охлаждают так, чтобы прошла по крайней мере частичная кристаллизация метакриловой кислоты. Образовавшуюся суспензию можно после этого перекачать в промывочный узел, например, в промывочную колонну, где твердые кристаллы по крайней мере частично отделяют и промывают для того, чтобы по крайней мере частично удалить примеси. По крайней мере часть кристаллов, которые в случае необходимости могли быть промыты, расплавляют и по крайней мере часть расплавленной части или направляют в следующий далее элемент устройства, или ее применяют в качестве промывочной жидкости или же ее применяют по двум этим назначениям. Можно также подавать по крайней мере часть кристаллов в модуль кристаллизации в качестве затравок для кристаллизации. Конструкционный элемент для получения расплава может быть также включен в модуль разделения. Устройство для плавления может быть встроено в не менее чем один модуль кристаллизации или в промывочный модуль или же оно может быть самостоятельным конструкционным элементом. Модуль кристаллизации может быть представлен любым известным специалисту модулем кристаллизации, если он оценивается им как подходящий для кристаллизации метакриловой кислоты из содержащего сырую метакриловую кислоту водного раствора. Подходящие модули кристаллизации поставляются компанией Sulzer Chemtech AG, Швейцария, или Niro Process Technology B.V., Нидерланды. Примеры подходящих модулей кристаллизации, промывочных модулей и конструкционных элементов для получения расплава приведены в цитируемой в связи с описанием стадии процесса в 2а) литературе.

Соответствующее изобретению устройство может также включать дополнительные компоненты между абсорбционным модулем и модулем экстракции или модулем кристаллизации, например, в виде дистилляционной колонны, в предпочтительном случае в виде дистилляционной колонны, предназначенной для по крайней мере частичного отделения низкокипящих составляющих, в виде фильтра для отделения нерастворимых примесей и/или побочных продуктов, входящих в состав продукта, выходящего из абсорбционного модуля и/или из модуля охлаждения, и/или из нагревающего модуля. В предпочтительном конструкционном варианте дистилляционную колонну для низкокипящих составляющих и фильтр, если это необходимо, устанавливают по ходу потока за модулем быстрого охлаждения и перед экстракционным модулем.

В особо предпочтительном варианте соответствующего изобретению устройства не менее чем одна дистилляционная колонна модуля очистки имеет боковой отвод для

вывода чистой метакриловой кислоты. Этот боковой отвод расположен по высоте так, чтобы он находился между верхом и низом колонны, при этом его расположение по высоте выбирают в зависимости от длины колонны и желательной чистоты и желательного состава чистой метакриловой кислоты, а также от количества и вида 5 примесей, входящих в состав питающей колонну смеси. Чем ближе боковой отвод к верху колонны, тем больше низкокипящих примесей может содержаться в чистой метакриловой кислоте. Чем ближе боковой отвод к кубу колонны, тем больше высококипящих примесей может содержаться в чистой метакриловой кислоте. В 10 соответствии с изобретением чистая метакриловая кислота может еще содержать небольшие количества примесей, как это представлено выше в связи с описанием соответствующего изобретению способа. По крайней мере одна дистилляционная колонна модуля очистки может также включать линию вывода в головной части колонны и/или боковой отвод в кубовой части колонны для вывода соответствующих 15 фаз метакриловой кислоты. Эти фазы метакриловой кислоты считаются соответствующей изобретению чистой метакриловой кислотой в том случае, когда они содержат представленные выше небольшие количества примесей. Эти фазы метакриловой кислоты, в частности, когда они содержат более значительные количества примесей, чем чистая в соответствии с изобретением метакриловая 20 кислота, могут найти применение при переработке для получения других продуктов. В частности, они могут найти применение для получения эфиров метакриловой кислоты.

Непрореагировавший метакролеин может быть выделен в любом из абсорбционных модулей, в экстракционном модуле, в не менее чем одной первичной 25 дистилляционной колонне модуля разделения, в кристаллизационном модуле, в модуле очистки или в любом другом названном выше элементе устройства и в случае необходимости он может быть снова направлен в модуль окисления в газовой фазе для последующего превращения.

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению устройства не менее чем одна дистилляционная колонна в модуле очистки представляет собой 30 ректификационную колонну. Предпочтительно, когда ректификационные колонны включают от 0 и до 10 теоретических тарелок на метр, в предпочтительном случае от 0,5 до 8 теоретических тарелок на метр, в более предпочтительном случае от 1 до 7 35 теоретических тарелок на метр и в еще более предпочтительном случае от 1,5 до 6 теоретических тарелок на метр. Поскольку реальные физические тарелки, перегородки или полки, например, колпачковые тарелки, или же такие аналогичные элементы конструкции, как спой насадки, например, состоящие из колец Рашига или других 40 структурированных насадок, редко соответствуют состоянию 100%-ного эффективного равновесия, действительное число тарелок обычно оказывается больше числа требуемых теоретических тарелок. Число реальных тарелок, зависящее от типа используемых тарелок, может быть рассчитано специалистом или же оно может быть определено в результате проведения простых экспериментов, например, с 45 использованием системы сравнения хлорбензол-этилбензол в соответствии с Chemie-Ingenieur-Technik, Том 59, Выпуск 8, стр.652-653.

Содержащий метакриловую кислоту сырой продукт, поступающий от модуля разделения, может быть направлен в не менее чем одну дистилляционную колонну 50 модуля очистки через патрубок в головной части колонны, в кубовой части или в средней части колонны. В предпочтительном варианте соответствующего изобретению устройства ректификационная колонна включает по крайней мере один ввод в средней части для не менее чем одного содержащего метакриловую кислоту

сырого продукта. Этот боковой ввод может иметь любые конструкционные особенности, соответствующие подаче в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, это могут быть один или несколько патрубков, трубок, выпускных

5 отверстий и форсунок, которые могут быть фиксированными и/или поворотными. Высоту, на которой расположен боковой ввод, можно выбирать в зависимости от многих факторов, например, от высоты расположения бокового вывода для чистой метакриловой кислоты, а также от температуры и/или от состава содержащего метакриловую кислоту сырого продукта на входе в дистилляционную колонну модуля

10 очистки.

В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению устройства ректификационная колонна представляет собой колонну, в которой создается гидродинамическое сопротивление, в предпочтительном случае для этого

15 служит так называемая разделительная стенка (делитель). В частности, этому варианту отдается предпочтение в том случае, когда содержащий метакриловую кислоту сырой продукт подают в ректификационную колонну с использованием одного или нескольких боковых вводов, в предпочтительном случае такая особенность конструкции служит для того, чтобы отделить этот боковой ввод или эти

20 боковые вводы от одного или нескольких боковых выпускных отверстий и предотвратить смешивание поступающего в колонну продукта с чистой метакриловой кислотой, отбираемой из колонны. В соответствии с изобретением предпочтительно, чтобы эффект гидродинамического сопротивления возникал в результате удара в

25 разделительную стенку поступающего в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, при этом в предпочтительном случае направление гидравлического удара соответствует направлению основного потока поступающего в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, в предпочтительном случае это происходит под углом в пределах от 60° до 120° , в более предпочтительном случае

30 под углом в пределах от 70° до 110° , в еще более предпочтительном случае под углом в пределах от 80° до 100° и в еще более предпочтительном случае под углом в пределах от 85° до 95° , в наиболее предпочтительном случае сопротивление потоку оказывается как можно более близко к перпендикулярному направлению. Если боковой ввод представляет собой разбрызгивающую форсунку, то желательно, чтобы

35 отверстие разбрызгивающей форсунки образовывало угол в пределах от примерно 60° до примерно 120° , в предпочтительном случае в пределах от примерно 70° до примерно 110° , в более предпочтительном случае в пределах от примерно 80° до примерно 100° , в еще более предпочтительном случае в пределах от примерно 85° до

40 примерно 95° . Понятие колонны с разделительной стенкой относится к колонне, включающей установленную в продольном направлении по отношению к колонне стенку или пластину, которая по крайней мере частично, но не полностью, разделяет колонну на две секции вдоль ее продольной оси. Разделительная стенка может достигать стенок колонны и крепиться к ним, к верхней части и/или днищу колонны,

45 при этом в предпочтительном случае разделительная стенка не крепится к колонне по всей ее длине. Колонны с разделительными стенками, называемые также разделенными колоннами, известны специалисту в этой области и могут быть приобретены коммерческим путем. Длина разделительной стенки в предпочтительном

50 случае находится в пределах не менее трех теоретических тарелок, расположенных выше по крайней мере одного из боковых вводов (питающих патрубков) для подачи в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта и бокового вывода для чистой метакриловой кислоты. В частности, предпочтительно, когда

разделительная стенка проходит в пределах не менее трех теоретических тарелок выше не менее чем одного бокового ввода и не менее чем одного бокового вывода, в предпочтительном случае самого верхнего из них, и в предпочтительном случае в пределах по крайней мере трех теоретических тарелок ниже по крайней мере одного из не менее чем одного бокового ввода и не менее чем одного бокового вывода, в предпочтительном случае самого нижнего из них. Если по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт подают в ректификационную колонну в пределах от одной до пяти или еще большего числа теоретических тарелок ниже бокового вывода, то использование ректификационной колонны с разделительной стенкой не всегда оказывается целесообразным.

Изобретение относится также к соответствующему способу, в соответствии с которым процесс протекает в соответствующем изобретению устройстве.

Изобретение относится также к чистой метакриловой кислоте, полученной соответствующим изобретению способом.

В то время, как стадия г) соответствующего изобретению способа и особенности аппаратного оформления процесса, касающиеся конечной стадии очистки компоненты г) соответствующего изобретению устройства, относятся в представленном выше описании к метакриловой кислоте, получаемой при каталитическом окислении в газовой фазе исходного C_4 -соединения, эта стадия и соответствующая компонента подходят также для очистки метакриловой кислоты, полученной такими другими способами, как ацетонциангидриновый процесс, а также для очистки акриловой кислоты, в частности, для очистки акриловой кислоты, полученной окислением в газовой фазе такого C_3 -соединения, как пропилен и/или акролеин.

Изобретение относится также к способу получения эфиров метакриловой кислоты, включающему стадии процесса:

А) получение чистой метакриловой кислоты соответствующим изобретению способом и

Б) этерификация чистой метакриловой кислоты.

Соответствующие изобретению эфиры метакриловой кислоты в предпочтительном случае соответствуют формуле $[CH_2=C(CH_3)C(=O)O]_n-R$; они могут быть получены этерификацией метакриловой кислоты спиртом формулы $R(OH)_m$, где

n и m означают целое число от 1 до 10, в предпочтительном случае от 1 до 6, в более предпочтительном случае от 1 до 5, в еще более предпочтительном случае от 1 до 4 и в еще более предпочтительном случае от 1 до 3 и

R выбирают из группы, включающей линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, алифатические или ароматические, кольцевые или имеющие открытую цепь углеводороды и линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, алифатические или ароматические, кольцевые или имеющие открытую цепь углеводороды, в составе которых есть гетероатомы, например, это алкильные, гидроксильные, аминоалкильные, другие содержащие атомы азота и/или кислорода остатки, гликоли, диолы, триолы, бисфенолы, остатки жирных кислот, при этом R в предпочтительном случае означает метильную, этильную, пропильную, изопропильную, бутильную, в частности, n-бутильную, изобутильную, гидроксиэтильную, в предпочтительном случае 2-гидрокси-этильную, и гидроксипропильную, в предпочтительном случае 2-гидрокси-пропильную или 3-гидроксипропильную группу, 2-этилгексильную, изодецильную, циклогексильную, изоборнильную, бензильную, 3,3,5-триметилциклогексильную, стеарильную группу,

диметиламиноэтильную, диметиламинопропильную, 2-трет-бутиламиноэтильную группу, этилтриглицолевую, тетрагидрофурфурильную, бутилдиглицолевую группу, остаток метоксиполиэтиленгликоля-350, метоксиполиэтиленгликоля-500, метоксиполиэтиленгликоля-750, метоксиполиэтиленгликоля-1000, метоксиполиэтиленгликоля-2000, метоксиполиэтиленгликоля-5000, аллильный остаток, этиленгликолевый, диэтиленгликолевый, триэтиленгликолевый остаток, остаток полиэтиленгликоля 200, полиэтиленгликоля 400, 1,3-бутандиола, 1,4-бутандиола, 1,6-гександиола, глицерина, диуретановый остаток, остаток этоксилированного бисфенола А, остаток этоксилированного десятию этиленоксидными структурными единицами бисфенола А; остаток триметилпропана, остатки таких этоксилированных жирных спиртов с числом атомов углерода от шестнадцати до восемнадцати, как, например, этоксилированных двадцатью пятью этиленоксидными структурными единицами; 2-триметиламмониевая группа.

Эфиры метакриловой кислоты могут быть также получены из метилметакрилата другими известными специалисту способами, например, в результате переэтерификации. Еще один возможный способ получения производных эфиров с гидроксильными группами представлен взаимодействием соответствующей изобретению метакриловой кислоты в реакции с раскрытием цикла, протекающей с соответствующим циклом с участием атома кислорода, например, с эпоксидом, в частности, с этиленоксидом или с пропиленоксидом.

Изобретение относится также к эфирам метакриловой кислоты, получаемым соответствующим изобретению способом. В предпочтительном случае эфиры метакриловой кислоты соответствуют формуле $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$, где R и n имеют приведенное выше значение. Предпочтительными метакрилатными эфирами являются алкилметакрилаты, в частности, это метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил-метакрилаты, в частности, н-бутил-, изобутил-, втор-бутилметакрилаты, в частности, н-бутил метакрилат, изобутилметакрилат, гидроксипроизводные метакрилатных эфиров, например, гидроксиэтилметакрилат, в предпочтительном случае 2-гидроксиэтил-метакрилат, и гидроксипропилметакрилат, в предпочтительном случае 2-гидрокси-пропилметакрилат или 3-гидроксипропилметакрилат, а также специальные метакрилатные эфиры, этилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, изодецилметакрилат, циклогексилметакрилат, изоборнилметакрилат, бензилметакрилат, 3,3,5-триметилцикло-гексилметакрилат, стеарилметакрилат, диметиламиноэтилметакрилат, диметиламинопропилметакрилат, 2-трет-бутиламиноэтилметакрилат, метакрилат этилтриглицоля, тетрагидрофурфурилметакрилат, метакрилат бутилдиглицоля, метакрилат метокси-полиэтиленгликоля-350, метакрилат метоксиполиэтиленгликоля-500, метакрилат метоксиполиэтиленгликоля-750, метакрилат метоксиполиэтиленгликоля-1000, метакрилат метоксиполиэтиленгликоля-2000, метакрилат метоксиполиэтиленгликоля-5000, аллилметакрилат, эфир метакриловой кислоты и этоксилированного (например, со степенью этоксилирования 25) жирного спирта с числом атомов углерода от шестнадцати до восемнадцати, хлорид триметиламмониеэтилметакрилата, диметакрилат этиленгликоля, диметакрилат диэтиленгликоля, диметакрилат полиэтиленгликоля 200, диметакрилат полиэтиленгликоля 400, диметакрилат 1,3-бутандиола, диметакрилат 1,4-бутандиола, диметакрилат 1,6-гександиола, диметакрилат глицерина, диуретандиметакрилат, диметакрилат этоксилированного бисфенола А, диметакрилат этоксилированного бисфенола А (например, со степенью этоксилирования 10), триметакрилат триметилпропана, при этом особое

предпочтение отдается метилметакрилату, бутилметакрилатам и гидроксипроизводным эфиров метакриловой кислоты.

Изобретение относится также к способу получения полиметакрилатов, включающему стадии процесса

5 i) получение чистой метакриловой кислоты соответствующим изобретению способом и

ii) радикальная полимеризация чистой метакриловой кислоты в случае необходимости в присутствии мономеров, которые сополимеризуются с метакриловой 10 кислотой.

На полимеризацию не накладывается никаких особых ограничений; ее можно проводить любым известным специалисту и оцениваемым им как подходящий 15 способом, например, так, как это описано в патентах США №5292797, №4562234, №5773505, №5612417, №4952455, №4948668, №4239671. Предпочтительные способы полимеризации представлены радикальной полимеризацией, инициируемой инициаторами, которые распадаются на радикалы в условиях полимеризации, при этом полимеризация в предпочтительном случае представляет собой полимеризацию в 20 растворе или эмульсионную полимеризацию, в предпочтительном случае полимеризацию в водном растворе.

Примерами сомономеров, которые могут сополимеризоваться с метакриловой кислотой, являются акриламиды и метакриламиды, такие эфиры акриловой кислоты и 25 другие эфиры метакриловой кислоты, как метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат или бутилакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат или бутилметакрилат, а также такие ацетаты, как винилацетат, стирол, бутадиен и акрилонитрил. Более всего предпочтительно, когда речь идет о всего лишь одном мономере, выбираемом из группы, состоящей из стирола, бутадиена, акрилонитрила, бутилакрилата, винилацетата, метилакрилата.

30 Полимеризацию можно также проводить в присутствии одного или нескольких средств для образования сетчатой структуры. В соответствии с изобретением предпочтительными средствами для образования сетчатой структуры являются соединения с не менее чем двумя ненасыщенными этиленовыми группами в одной молекуле, соединения с не менее чем двумя функциональными группами, которые 35 могут реагировать с функциональными группами мономеров по схеме реакции конденсации, реакции присоединения или реакции с раскрытием цикла, и соединения, в составе которых есть по крайней мере одна этиленовая ненасыщенная группа и по крайней мере одна функциональная группа, которая может реагировать с 40 функциональными группами мономеров по схеме реакции конденсации, реакции присоединения или реакции с раскрытием цикла, или также катионы поливалентных металлов.

Изобретение относится также к полиметакрилатам, получаемым соответствующим изобретению способом.

45 Изобретение относится также к способу получения эфиров полиметакриловой кислоты, включающему стадии процесса

i) получение эфиров метакриловой кислоты соответствующим изобретению способом и

50 ii) радикальная полимеризация эфиров метакриловой кислоты, в случае необходимости в присутствии мономеров, которые могут сополимеризоваться с эфирами метакриловой кислоты.

Представленные выше детали, относящиеся к полимеризации метакриловой

кислоты, сохраняют свое значение и для полимеризации соответствующих изобретению эфиров метакриловой кислоты.

Изобретение относится также к эфирам метакриловой кислоты, получаемым соответствующим изобретению способом.

Изобретение относится также к применению чистой метакриловой кислоты, получаемой соответствующим изобретению способом, или к применению эфиров метакриловой кислоты, получаемых соответствующим изобретению способом, в составе волокон, пленок, лаков, покрытий, материалов для получения формованных тел, формованных тел, добавок для производства бумаги, добавок к коже, флоккулянтов, растворимых в воде полимеров, для получения метакрилового ангидрида и добавок для бурильных растворов.

Изобретение относится также к волокнам, пленкам, лакам, покрытиям, материалам для получения формованных тел, формованным телам, добавкам для производства бумаги, добавкам к коже, флоккулянтам, растворимым в воде полимерам, к метакриловому ангидриду и к добавкам для бурильных растворов, которые основаны на чистой метакриловой кислоте, получаемой соответствующим изобретению способом или на эфирах метакриловой кислоты, получаемых соответствующим изобретению способом.

Изобретение более детально иллюстрируется следующим далее схемами и примерами, которые не могут быть использованы для ограничения объема притязаний.

Схемы

На фиг.1 схематически представлено устройство для получения метакриловой кислоты при двухстадийном окислении в газовой фазе с модулем разделения, включающим экстракционный модуль и первую дистилляционную колонну, при этом дистилляционная колонна модуля очистки оформлена как ректификационная колонна с разделительной стенкой и с боковым выводом для чистой метакриловой кислоты.

На фиг.2 схематически представлен другой вариант выполнения второй дистилляционной колонны для модуля очистки, которая выполнена как ректификационная колонна без разделительной стенки с боковым вводом, расположенным ниже бокового вывода для чистой метакриловой кислоты.

На фиг.3а и фиг.3б схематически показаны углы, под которыми содержащая сырую метакриловую кислоту фаза ударяется в разделительную стенку ректификационной колонны с разделительной стенкой.

В соответствии с фиг.1 такое C_4 -соединение, как изобутилен и/или трет.-бутанол, вместе с воздухом и паром вводят в виде материального потока 1 в первую реакционную трубку 2 диаметром 25 мм и длиной 2 м, обогреваемую солевой баней 4. В реакционной трубке 2 этот поток проходит сначала через инертную зону 24. Затем через первый катализатор окисления 25, на котором идет по крайней мере частичное окисление до метакролеина с образованием первой фазы окисления, и после этого проходит через другую инертную зону 26. После этого первую фазу окисления направляют во вторую реакционную трубку 3 той же самой конструкции, что и реакционная трубка 2, здесь она проходит через инертную зону 27, затем через второй катализатор окисления 28, где метакролеин по крайней мере частично окисляется до метакриловой кислоты, и после этого проходит через другую инертную зону 29 и образует содержащую метакриловую кислоту вторую фазу окисления 5. Газовая фаза 5 сырой метакриловой кислоты после этого проходит через башню для быстрого охлаждения 6, где она конденсируется с образованием водного раствора сырой

метакриловой кислоты 7. Некоторые низкокипящие соединения, включающие в предпочтительном случае метакролеин и/или непрореагировавшее C_4 -соединение, могут быть выведены через боковой отвод 8 в головной части колонны.

5 Используемое для быстрого охлаждения вещество может быть возвращено в процесс для повторного использования в колонне для быстрого охлаждения по линии 30. Фазу 7 водной метакриловой кислоты после этого направляют в колонну для отгонки низкокипящих продуктов 9, где такие низкокипящие 10, как ацетон и метакролеин, отделяются в головной части колонны. Образующийся водный раствор метакриловой 10 кислоты 11 отбирают из куба колонны 9 и экстрагируют метакриловую кислоту с переводом ее в органическую фазу в модуле экстракции 12. Образующуюся органическую фазу 13 с метакриловой кислотой после этого направляют в 15 дистилляционную колонну 14 (она аналогична первой дистилляционной колонне соответствующего изобретению модуля разделения 39, при этом, несмотря на то, что для подачи в колонну 14 показан боковой ввод, органическая фаза 13 может также поступать в головную часть или в кубовую часть колонны 14), где происходит 15 отделение низкокипящих соединений 15. После этого содержащий метакриловую кислоту сырой продукт 16 направляют в колонну 17, в которую он поступает через 20 ввод 18. Ввод 18 показан как боковой ввод, однако продукт может поступать и в кубовую часть. Колонна 17 включает эффективные разделяющие тарелки (на схеме не показаны) и имеет разделительную стенку 31, расположенную вдоль продольной оси колонны 17. В рабочем состоянии струя метакриловой кислоты 14 поступает в 25 боковую часть колонны 17 так, чтобы по крайней мере часть струи метакриловой кислоты 14 была направлена на разделительную стенку 31. Прибавление ингибитора и/или стабилизатора можно проводить в верхней части колонны 17 через линию подачи стабилизатора 19. Фазу чистой метакриловой кислоты 20 отбирают через боковой вывод 24. Ввод 18 и вывод 24 представлены схематически для демонстрации 30 способа разделения колонны на различные зоны. Разделительная стенка 31 должна обычно проходить через не менее чем три теоретические тарелки с каждой стороны (выше и ниже) не менее чем одного ввода 18 и вывода 24. Другие фазы метакриловой кислоты 21, 22 отбирают соответственно из головной и из кубовой части колонны 17. Эти другие фракции метакриловой кислоты 21 и 22 могут найти применение для 35 проведения других реакций с целью их переработки, например, для этерификации с образованием метилметакрилата (на схеме это не показано). Дистилляционные колонны 9, 14 и 17 в предпочтительном случае имеют в головной части дефлегматоры 36 для возвращения в соответствующую колонну низкокипящих 40 продуктов. Хотя разделительный модуль 39 показан в виде экстракционного узла 12 и дистилляционной колонны 14, разделительный модуль 39 может быть также представлен в виде узла кристаллизации 40 и в случае необходимости промывочной колонны 41, а также в случае необходимости в виде плавителя 42, если используется 45 выносной плавитель.

45 В альтернативном варианте дистилляционная колонна для соответствующего изобретению модуля очистки представлена колонной 32, изображенной на фиг.2; у нее нет разделительной стенки. В остальном описание колонны 17 на фиг.1 применимо и к колонне 32 на фиг.2. Ввод 33 для содержащего метакриловую кислоту сырого 50 продукта 16 показан в виде бокового ввода, но не исключается и ввод в кубовую часть. В этом варианте без разделительной стенки ввод 33 расположен на не менее чем одну теоретическую тарелку ниже вывода 34 для чистой метакриловой кислоты 20, обычно ввод осуществляют на уровне от одной до пяти теоретических тарелок ниже

или же через ввод в кубовую часть.

На фиг.3а показаны предпочтительные углы, под которыми струя содержащего метакриловую кислоту сырого продукта ударяет в разделительную стенку 31 колонны. Поступающий в колонну содержащий метакриловую кислоту сырой продукт разбрызгивается при ударе о разделительную стенку 31 под углом α . Угол α в предпочтительном случае образуется основным направлением D потока поступающего в колонну содержащего метакриловую кислоту сырого продукта по отношению к разделительной стенке 31, в предпочтительном случае этот угол лежит в пределах от 60° до 120° , в более предпочтительном случае от 70° до 110° , в еще более предпочтительном случае угол лежит в пределах от 80° до 100° , в еще более предпочтительном случае угол лежит в пределах от 85° до 95° и в самом предпочтительном случае поток поступает практически перпендикулярно к разделительной стенке. Угол, под которым содержащий метакриловую кислоту сырой продукт встречается для дробления на капли с разделительной стенкой 31 на этом изображении, представляет собой угол, образованный основным направлением потока D по отношению к разделительной стенке 31 с возможным отклонением β около $\pm 30^\circ$ от основного направления потока D. Если боковой ввод 18 представляет собой распылительную форсунку, как это схематически показано на фиг.3б, то угол открывания у распылительной форсунки в предпочтительном случае лежит в пределах от примерно 60° до примерно 120° , в более предпочтительном случае в пределах от примерно 70° до примерно 110° , в еще более предпочтительном случае в пределах от примерно 80° до примерно 100° и в еще более предпочтительном случае в пределах от примерно 85° до примерно 95° .

Примеры

Методики испытаний

Платинокобальтовое число АРНА определяют фотометрически в соответствии с описанным в заявке на патент США №7002035 В2 способом.

Катализаторы окисления

Катализатор окисления I (первый катализатор окисления) получают в соответствии с примером 1 заявки на европейский патент №0267556 А2. Катализатор окисления II (второй катализатор окисления) получают в соответствии с примером 1 заявки на европейский патент №0376117 А1.

Пример 1

Процесс проводят в устройстве, соответствующем фиг.1, но отличающемся от него тем, что в качестве дистилляционной колонны модуля очистки вместо колонны 17 используют колонну, соответствующую фиг.2 (колонну 32). Температура в солевых банях первой и второй реакционных трубок составляет соответственно 360°C для первого реактора и 300°C для второго реактора. Изобутилен (5 объемн. %) окисляют в две стадии воздухом (85 объемн. %) с водой (10 объемн. %) с образованием газообразного реакционного продукта, содержащего метакриловую кислоту. Этот реакционный продукт конденсируют в колонне для быстрого охлаждения и получают водный раствор метакриловой кислоты, затем его отделяют от низкокипящих компонент в первой дистилляционной колонне. Получают водный раствор метакриловой кислоты, содержащий отличные от метакриловой кислоты компоненты, представленные в таблице 1 (общая масса этих веществ, включая метакриловую кислоту, в сумме составляет 100 масс.%). Метакриловую кислоту экстрагируют из водного раствора метакриловой кислоты н-гептаном, как это описано в заявке на европейский патент №0710643 А1. Полученный раствор метакриловой кислоты в н-

гептане содержит отличные от метакриловой кислоты компоненты, приведенные в таблице 1 (общая масса этих веществ, включая метакриловую кислоту, в сумме составляет 100 масс.%). Затем этот раствор направляют на дистилляцию для удаления низкокипящих составляющих с получением содержащего метакриловую кислоту кубового продукта (сырой метакриловой кислоты), содержащего отличные от метакриловой кислоты компоненты, представленные в таблице 1 как сырая метакриловая кислота (общая масса этих веществ, включая метакриловую кислоту, в сумме составляет 100 масс.%). Этот содержащий метакриловую кислоту сырой кубовый продукт после этого подают в непрерывном режиме в дистилляционную колонну с эффективными встроенными разделительными элементами (4 тарелки на метр). Эта колонна функционирует при температуре в кубе 78°C при давлении в головной части колонны 24 мбара. Для предотвращения нежелательной полимеризации в колонне в образующуюся флегму добавляют основанный на гидрохиноне ингибитор полимеризации. Из головной и из кубовой части колонны отбирают потоки с высоким содержанием метакриловой кислоты, которые могут найти применение для этерификации содержащейся в них метакриловой кислоты спиртами. Чистую метакриловую кислоту с составом примесей, приведенным в таблице 1 (количество метакриловой кислоты, составляющее общую массу с учетом метакриловой кислоты составляет 100 масс.%), отбирают через боковой вывод.

Таблица 1				
Компоненты	Водная метакриловая кислота	Экстракт n-гептаном	Сырая метакриловая кислота	Чистая метакриловая кислота
Вода	53 масс.%	1500 м.д.	170 м.д.	80 м.д.
n-Гептан	-	79 масс.%	-	-
Пропионовая кислота	0,1 масс. %	0,08 масс.%	120 м.д.	35 м.д.
Акриловая кислота	0,5 масс.%	0,3 масс.%	420 м.д.	105 м.д.
Фурфурол	10 м.д.	30 м.д.	70 м.д.	<5 м.д.
Бензальдегид	1800 м.д.	800 м.д.	1300 м.д.	<5 м.д.
Карбонильные соединения в сумме	1,2 масс.%	1000 м.д.	1600 м.д.	<10 м.д.
Высококипящие	5 масс.%	0,15 масс.%	0,4 масс.%	<10 м.д.
Нелетучие составляющие	1 масс.%	800 м.д.	0,1 масс.%	-
АРНА (Pt-Co)	>1000	>800	>500	4

м.д. - миллионные доли

Пример сравнения 1a

Этот пример по исполнению соответствует примеру 1 за исключением того, что метакриловую кислоту приведенного в таблице 2 состава отбирают из головной части ректификационной колонны с эффективными разделительными встроенными элементами.

Пример 2

Процесс проводят в представленном на фиг.1 устройстве с боковым вводом сырой метакриловой кислоты и с боковым выводом чистой метакриловой кислоты на одном уровне по высоте колонны. Метакриловую кислоту с приведенным в таблице 2 составом отбирают в непрерывном режиме через боковой вывод для чистой метакриловой кислоты.

Пример 3

Опыт проводят в соответствии с примером 1, прибавляя бикарбонат аминоксидина (1000 частей на миллион) к флегме ректификационной колонны. Метакриловую кислоту приведенного в таблице 2 состава отбирают в непрерывном

режиме из головной части колонны.

Пример 4

Опыт проводят в соответствии с примером 1, при этом перед ректификационной колонной устанавливают расходную емкость для сырой метакриловой кислоты и в эту расходную емкость прибавляют бикарбонат амингуанидина (1000 частей на миллион), обработку которым проводят при 50°C с временем пребывания в расходной емкости 1 час. Смесь из расходной емкости после этого подают в ректификационную колонну и перегоняют по аналогии с предыдущим. Метакриловую кислоту приведенного в таблице 2 состава отбирают в непрерывном режиме через боковой вывод колонны.

Пример сравнения 4а

Опыт проводят в соответствии с примером 4, но Метакриловую кислоту отбирают не через боковой вывод, а в головной части колонны.

	Пример 1	Пример 1а	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 4а
Метакриловая кислота	99,91 масс.%	99,78 масс.%	99,95 масс.%	99,93 масс.%	99,95 масс.%	99,88 масс.%
Вода	80 м.д.	350 м.д.	60 м.д.	290 м.д.	70 м.д.	300 м.д.
Пропионовая кислота	35 м.д.	150 м.д.	30 м.д.	170 м.д.	40 м.д.	180 м.д.
Акриловая кислота	105 м.д.	450 м.д.	90 м.д.	520 м.д.	100 м.д.	520 м.д.
Фурфурол	<5 м.д.	8 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.
Бензальдегид	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.	<5 м.д.
Карбонильные соединения в сумме	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.
Высокипящие	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.	<10 м.д.
Нелетучие соединения	-	-	-	-	-	-
АРНА (Pt-Co)	4	8	<3	3	<3	4

м.д. - миллионные доли

Пример 5. Получение гидроксиэфиров чистой метакриловой кислоты

В соответствии с методикой, представленной в патенте США №3875211, в атмосфере азота загружают в автоклав 60 частей массы метакриловой кислоты, 0,16 частей массы метилметилового эфира гидрохинона и 0,24 части массы силицилата хрома. Прибавляют в виде газовой фазы 36 частей массы этиленоксида. Содержимое автоклава в течение трех часов нагревают при 80°C. Этиленоксид удаляют в вакууме и охлаждают реакционную смесь до комнатной температуры. После этого реакционную смесь перегоняют в вакууме при 60°C и получают раствор с высоким содержанием 2-гидроксиэтилметакрилата, типичный состав которого приведен в таблице 3. Имеется четкая корреляция между чистотой применяемой метакриловой кислоты и оптическими свойствами гидроксиэфира и содержанием диэфира. Это играет важную роль при дальнейшей переработке гидроксиэфира, например, в случае полимеризации для получения таких изделий биомедицинского назначения, как мягкие проницаемые для кислорода контактные линзы.

(МАК - метакриловая кислота)						
	МАК по примеру 1	МАК по примеру 1а	МАК по примеру 2	МАК по примеру 3	МАК по примеру 4	МАК по примеру 4а
2-Гидроксиэтил-метакрилат	98,2 масс.%	97,2 масс.%	98,9 масс.%	98,4 масс.%	98,5 масс.%	97,9 масс.%
Диэфир (для образования сетчатой структуры)	0,6 масс.%	0,8 масс.%	0,3 масс.%	0,4 масс.%	0,5 масс.%	0,6 масс.%
АРНА (Pt-Co)	5	12	3	4	3	5

Цифровые обозначения

- 1 Материальный поток
2 Первая реакционная трубка
3 Вторая реакционная трубка
5 4 Солевая баня
5 Газообразная сырая метакриловая кислота
6 Модуль быстрого охлаждения
7 Водная сырая метакриловая кислота
10 8 Низкокипящие соединения
9 Дистилляционная колонна для низкокипящих соединений
10 Низкокипящие соединения
11 Водная сырая метакриловая кислота
12 Модуль экстракции
15 13 Органическая фаза сырой метакриловой кислоты (экстракт)
14 Дистилляционная колонна (модуля очистки)
15 Низкокипящие соединения
16 Содержащий метакриловую кислоту сырой продукт
20 17 Ректификационная колонна с разделительной стенкой
18 Ввод для содержащего метакриловую кислоту сырого продукта
19 Ингибитор/стабилизатор
20 Чистая метакриловая кислота
21 Головная фракция метакриловой кислоты
25 22 Кубовая фракция метакриловой кислоты
23 Боковой вывод для чистой метакриловой кислоты
24 Инертная зона
25 Первый катализатор окисления
30 26 Инертная зона
27 Инертная зона
28 Второй катализатор окисления
29 Инертная зона
30 Рецикл вещества, используемого для быстрого охлаждения
35 31 Разделительная стенка
32 Ректификационная колонна без разделительной стенки
33 Ввод для содержащего метакриловую кислоту сырого продукта
34 Боковой вывод
40 35 Модуль очистки
36 Дефлегматор
37 Модуль окисления в газовой фазе
38 Вывод из куба
39 Модуль разделения
45 40 Модуль кристаллизации
41 Промывочный модуль
42 Плавитель
43 Стенка ректификационной колонны
50 D Основное направление потока содержащего метакриловую кислоту сырого продукта

Формула изобретения

1. Способ получения чистой метакриловой кислоты, включающий по крайней мере стадии способа:

а) окисление в газовой фазе C_4 -соединения с получением содержащей метакриловую кислоту газовой фазы,

б) конденсирование содержащей метакриловую кислоту газовой фазы с получением водного раствора метакриловой кислоты,

в) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты с получением по крайней мере одного содержащего

метакриловую кислоту сырого продукта,

г) выделение по крайней мере части метакриловой кислоты из по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта способом термического разделения с получением чистой метакриловой кислоты,

причем на стадии процесса г) метакриловую кислоту выделяют из по крайней мере части по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта с помощью ректификации, и

причем чистую метакриловую кислоту отбирают через боковой вывод используемой для ректификации колонны, а

количество чистой метакриловой кислоты, отбираемой в определенный интервал времени, составляет от 40 до 80% от количества содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, подаваемого в ректификационную колонну в тот же интервал времени.

2. Способ по п.1, где стадия процесса в) включает следующие стадии процесса:

в1а) экстрагирование метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты органическим экстрагентом с получением водной фазы и органической фазы,

в1б) отделение по крайней мере части органического экстрагента от органической фазы с помощью по крайней мере одного процесса термического разделения с

получением по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту кубового продукта в качестве содержащего метакриловую кислоту сырого продукта.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что органический экстрагент, который применяют на стадии процесса в1а), имеет температуру кипения ниже $161^{\circ}C$, определенную при атмосферном давлении.

4. Способ по п.1, где стадия процесса в) включает следующие далее стадии процесса:

в2а) кристаллизация по крайней мере части метакриловой кислоты из водного раствора метакриловой кислоты,

в2б) в случае необходимости промывка кристаллизованной метакриловой кислоты,

в2γ) плавление по крайней мере части кристаллизованной метакриловой кислоты для получения по крайней мере одного продукта, содержащего сырую метакриловую кислоту.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что подаваемый на стадию процесса г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт получают в результате дистилляции или кристаллизации состава, включающего максимально 95 мас.%, предпочтительно максимально 90 мас.%, еще более предпочтительно максимально 85 мас.% метакриловой кислоты.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что подаваемый на стадию процесса г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт получают в результате дистилляции или кристаллизации состава, включающего по крайней мере 5 мас.%, предпочтительно по крайней мере 10 мас.%, еще более предпочтительно по крайней мере 15 мас.% углеводородов с числом атомов углерода от четырех до восьми.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что подаваемый на стадию процесса г) по крайней мере один содержащий метакриловую кислоту сырой продукт имеет показатель АРНА в соответствии с DIN ISO 6271, равный по крайней мере 100, предпочтительно равный по крайней мере 250, еще более предпочтительно равный по крайней мере 500.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что ректификацию на стадии процесса г) проводят при давлении в кубе в пределах от 1 до 100 мбар.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что ректификацию на стадии процесса г) проводят при температуре в кубе в пределах от 40 до 200°C.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что ректификацию на стадии процесса г) проводят при температуре в кубе менее 90°C.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что ректификационная колонна имеет от более 0 до 10 теоретических тарелок на метр, предпочтительно от 0,5 до 8 теоретических тарелок на метр, более предпочтительно от 1 до 7 теоретических тарелок на метр и еще более предпочтительно от 1,5 до 6 теоретических тарелок на метр.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную на стадии процесса г) чистую метакриловую кислоту отбирают по высоте в области между нижней четвертью и верхней четвертью ректификационной колонны.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, подаваемого на стадию процесса г), встречает гидродинамическое сопротивление при входе или после входа в ректификационную колонну.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что поток поступающего в колонну по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта разбрызгивается в результате гидродинамического сопротивления под углом в пределах от 60 до 120° по отношению к основному направлению потока, поступающего в колонну и встречающего гидродинамическое сопротивление содержащего метакриловую кислоту сырого продукта.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один полученный на стадии процесса в) содержащий метакриловую кислоту сырой продукт подают в куб ректификационной колонны.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один полученный на стадии процесса в) содержащий метакриловую кислоту сырой продукт подают в ректификационную колонну на уровне от 1 до 5 теоретических тарелок ниже бокового вывода.

17. Способ по п.1, где термическое разделение на стадии процесса г) проводят в присутствии обесцвечивающего реагента.

18. Способ по п.17, где обесцвечивающим реагентом является соль аминокванидиния.

19. Способ по п.18, где солью аминокванидиния является бикарбонат аминокванидиния.

20. Способ по п.17, где обесцвечивающий реагент прибавляют

А) к по крайней мере одному полученному на стадии процесса в) содержащему метакриловую кислоту сырому продукту перед термическим разделением на стадии процесса г) или

Б) во время термического разделения на стадии процесса г).

21. Способ по п.1, где на стадии процесса г) из по крайней мере одного

содержащего метакриловую кислоту сырого продукта, полученного на стадии процесса в), осаждают менее 5 мас.%, предпочтительно менее 1,5 мас.% примесей, особо предпочтительно вообще не осаждают примесей, отличных от метакриловой кислоты.

5 22. Способ по одному из пп.1-21, где по непрерывной схеме реализуют по крайней мере стадию процесса г).

23. Установка для получения метакриловой кислоты способом по любому из пп.1-22, в состав которой входят по крайней мере перечисляемые далее компоненты,
10 связанные с обеспечением протекания через них текучей среды:

а1) модуль окисления в газовой фазе,

б1) абсорбционный модуль,

в1) модуль разделения, и

г1) модуль очистки,

15 при этом модуль очистки включает по крайней мере одну дистилляционную колонну, при этом по крайней мере одна дистилляционная колонна включает по крайней мере один боковой вывод для чистой метакриловой кислоты.

24. Установка по п.23, где модуль разделения включает

20 в1а) модуль экстракции и

в2а) по крайней мере одну первичную дистилляционную колонну, при этом по крайней мере одна первичная дистилляционная колонна оборудована по крайней мере одним расположенным в нижней части выводом, связанным с по крайней мере одной дистилляционной колонной с обеспечением протекания через них текучей среды.

25 25. Установка по п.24, где модуль разделения включает

в1б) модуль кристаллизации и

в1в) в случае необходимости промывочный модуль.

26. Установка по п.23, отличающаяся тем, что по крайней мере одна
30 дистилляционная колонна представляет собой ректификационную колонну.

27. Установка по п.26, где ректификационная колонна включает по крайней мере один боковой ввод для по крайней мере одного содержащего метакриловую кислоту сырого продукта.

35 28. Установка по п.26, отличающаяся тем, что ректификационная колонна представляет собой колонну с разделительной стенкой.

29. Применение установки по одному из пп.23-28 для реализации способа по одному из пп.1-22.

30 30. Способ получения эфиров метакриловой кислоты, включающий стадии процесса
А) получение чистой метакриловой кислоты способом по одному из пп.1-22, и
Б) этерификация чистой метакриловой кислоты.

31. Способ получения полиметакрилата, включающий стадии процесса

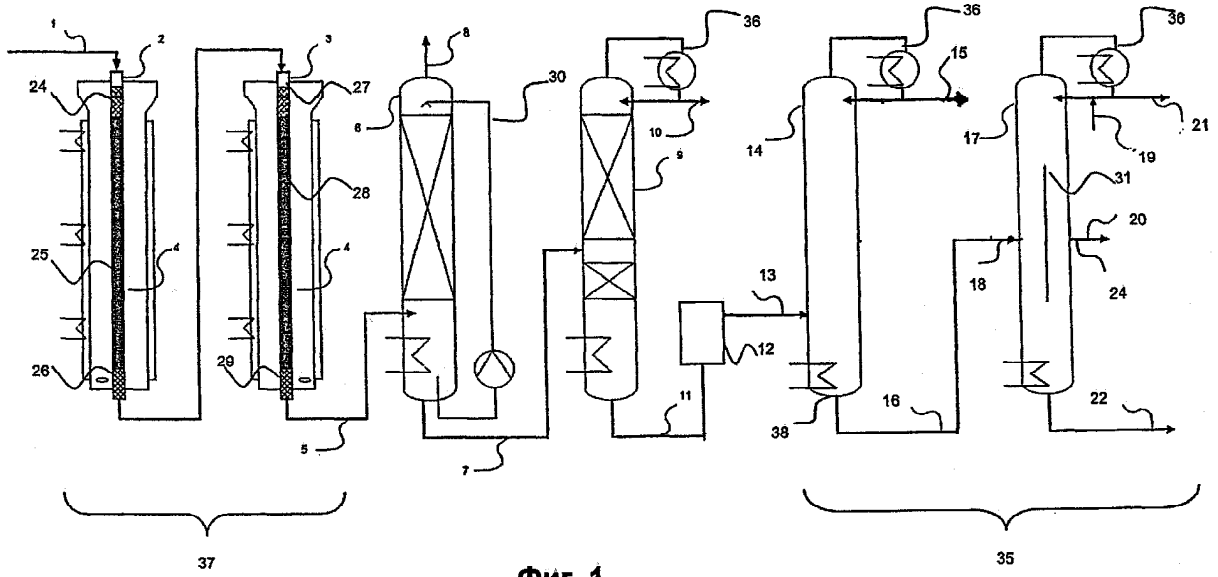
і) получение чистой метакриловой кислоты способом по одному из пп.1-22, и

45 іі) радикальная полимеризация чистой метакриловой кислоты в случае необходимости в присутствии мономеров, способных к сополимеризации с метакриловой кислотой.

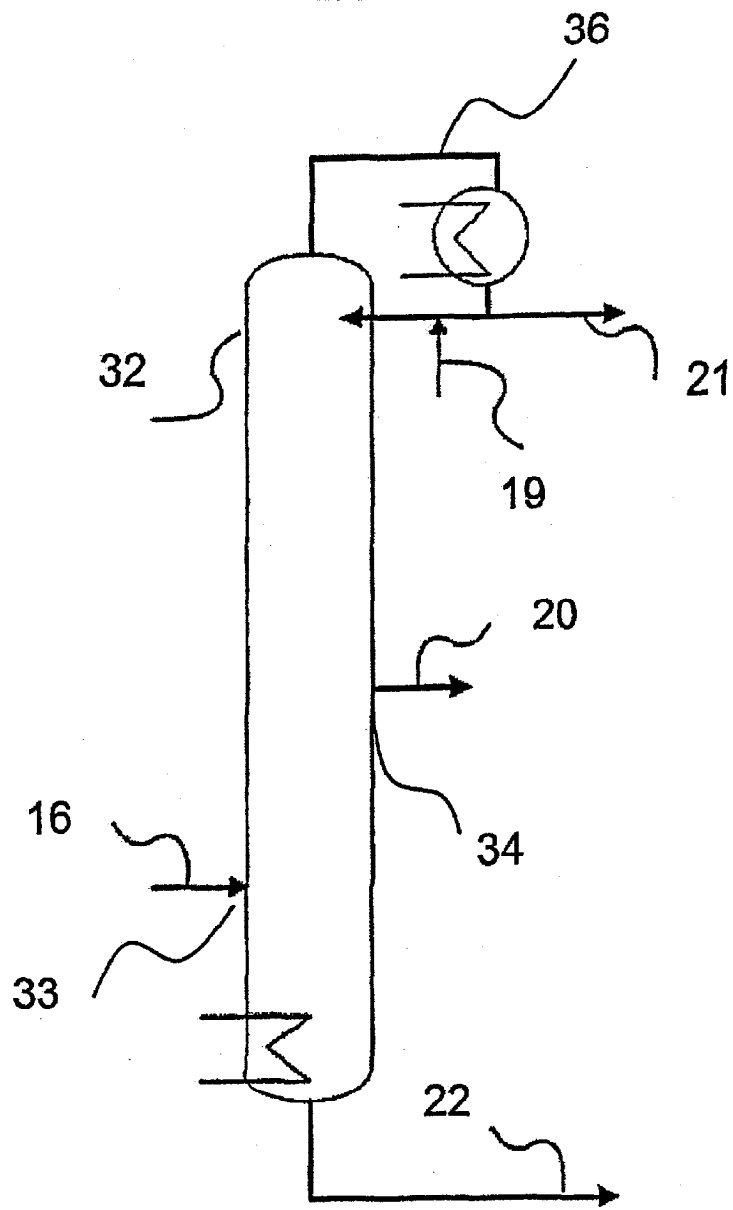
32. Способ получения эфиров полиметакриловой кислоты, включающий стадии процесса

50 і) получение эфира метакриловой кислоты способом по п.30, и

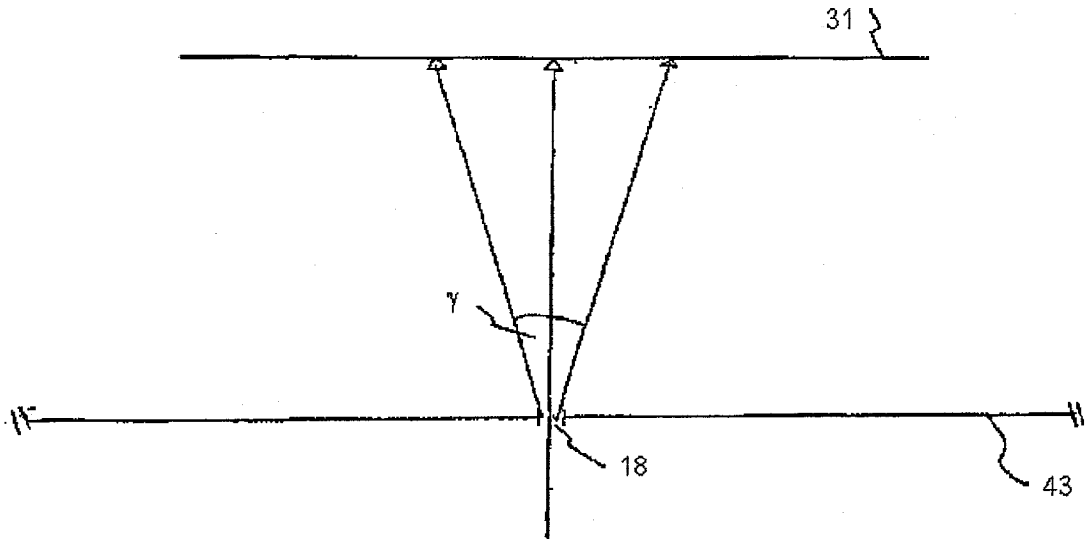
іі) радикальная полимеризация эфира метакриловой кислоты в случае необходимости в присутствии мономеров, способных к сополимеризации с эфирами метакриловой кислоты.



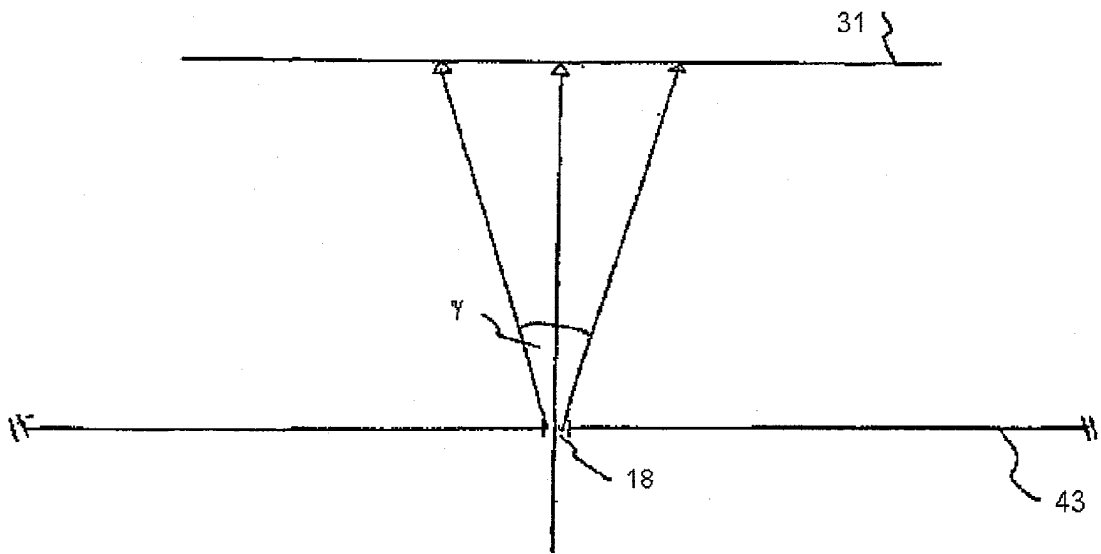
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3а



Фиг. 3б