



(10) **DE 10 2010 042 216 A1** 2011.06.09

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 042 216.9**

(22) Anmeldetag: **08.10.2010**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 57/075 (2006.01)**

**C07C 57/07 (2006.01)**

**C07C 57/04 (2006.01)**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:

**BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:

**Blum, Till, Dr., Kuantan, MY; Zurowski, Peter,  
76829 Landau, DE; Korn, Tobias Johannes, Dr.,  
67227 Frankenthal, DE; Haremza, Sylke, Dr.,**

**69151 Neckargemünd, DE; Friese, Thorsten, Dr.,  
68199 Mannheim, DE; Martin, Friedrich-Georg,  
Dr., 69124 Heidelberg, DE; Jäger, Ulrich, Dr.,  
67354 Römerberg, DE; Rissel, Steffen, 67281  
Kirchheim, DE; Schliephake, Volker, Dr., 67105  
Schifferstadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure und wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, bei dem man der flüssigen Phase P wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer zusetzt, und die dabei resultierenden, mit einer chemischen Verbindung des Elements Kupfer versetzten flüssigen Phasen P.

**Beschreibung**

**[0001]** Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure und wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, sowie die bei der Ausübung des Verfahrens erzeugten flüssigen Phasen.

**[0002]** Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches, in Form seiner Salze und/oder in Form seiner Ester (z. B. Alkylester) zur Erzeugung von Polymerisaten Verwendung findet, die z. B. als Klebstoffe oder als Wasser superabsorbierende Materialien eingesetzt werden (vgl. z. B. WO 02/055469 und WO 03/078378).

**[0003]** Die Herstellung von Acrylsäure kann z. B. durch heterogen katalysierte partielle Oxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (z. B. Propylen, Propan, Acrolein, Propionaldehyd, Propionsäure, Propanol und/oder Glycerin) in der Gasphase erfolgen (vgl. z. B. WO 2010/012586, US-A 5,198,578, EP-A 1 710 227, EP-A 1 015 410, EP-A 1 484303, EP-A 1 484 308, EP-A 1 484 309, US-A 2004/0242826, WO 2006/136336, DE-A 10 028 582 und WO 2007/074044).

**[0004]** Grundsätzlich wird im Rahmen einer solchen heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation keine reine Acrylsäure, sondern lediglich ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch erhalten, das neben Acrylsäure auch von Acrylsäure verschiedene Bestandteile enthält, von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muss.

**[0005]** Sowohl die Art als auch der Mengenanteil der von Acrylsäure verschiedenen Bestandteile im Produktgasgemisch kann unter anderem durch die Wahl der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung, durch den verwendeten Katalysator, durch die Reaktionsbedingungen, bei denen die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation durchgeführt wird, durch die Art und Menge der in der als Rohstoff eingesetzten C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung enthaltenen, von der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung verschiedenen, Verunreinigungsbestandteile sowie durch die Auswahl der die Reaktanten im Reaktionsgasgemisch in der Regel verdünnenden Verdünnungsgase beeinflusst werden (vgl. z. B. DE-A 10 131 297, DE-A 10 2005 0529 17, WO 2007/074044 und DE-A 10 028 582).

**[0006]** Zur Abtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung wird normalerweise eine Kombination unterschiedlicher Trennverfahren angewendet, um auf möglichst wirtschaftliche Weise eine dem nachfolgenden Verwendungszweck der Acrylsäure angemessene Reinheit derselben zu erzielen. Die im Einzelnen angewandte Kombination ist dabei unter anderem von der Art und Menge der im Produktgasgemisch enthaltenen, von Acrylsäure verschiedenen Bestandteile abhängig.

**[0007]** Ein im Wesentlichen allen möglichen Kombinationen von Trennverfahren zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung gemeinsames Merkmal ist, dass, gegebenenfalls nach direktem und/oder indirektem Abkühlen des vorgenannten Produktgasgemischs, im Produktgasgemisch enthaltene Acrylsäure in einem Grundabtrennschritt in die kondensierte (insbesondere flüssig) Phase überführt wird.

**[0008]** Dies kann z. B. durch Absorption in ein geeignetes Lösungsmittel (z. B. Wasser, hochsiedende organische Lösungsmittel, wässrige Lösungen) und/oder durch partielle oder im Wesentlichen vollständige Kondensation (z. B. fraktionierende Kondensation) erfolgen (vgl. dazu z. B. die Schriften EP-A 1 388 533, EP-A 1 388 532, DE-A 10 235 847, EP-A 792 867, WO 98/01415, US 7,332,624 B2, US 6,888,025 B2, US 7,109,372 B2, EP-A 1 015 411, EP-A 1 015 410, WO 99/50219, WO 00/53560, WO 02/09839, DE-A 10 235 847, WO 03/041832, DE-A 10 223 058, DE-A 10 243 625, DE-A 10 336 386, EP-A 854129, US 7,319,167 B2, US-A 4,317,926, DE-A 1 983 752 0, DE-A 1 960 687 7, DE-A 1 905 013 25, DE-A 10 247 240, DE-A 1 974 025 3, EP-A 695 736, EP-A 982 287, EP-A 1 041 062, EP-A 117146, DE-A 4 308 087, DE-A 4 335 172, DE-A 4 436 243, DE-A 19 924 532, DE-A 10 332 758 sowie DE-A 19 924 533). Eine Acrylsäureabtrennung kann auch wie in der EP-A 982 287, der EP-A 982 289, der DE-A 10 336 386, der DE-A 10 115 277, der DE-A 19 606 877, der DE-A 19 740 252, der DE-A 19 627 847, der EP-A 920 408, der EP-A 10 681 74, der EP-A 10 662 39, der EP-A 10 662 40, der WO 00/53560, der WO 00/53561, der DE-A 10 053 086 und der EP-A 982 288 vorgenommen werden. Günstige Abtrennweisen sind auch die in den Schriften WO 2004/063138, WO 2008/090190, WO 2004/035514, DE-A 10 243 625 und DE-A 10 235 847 beschriebenen Verfahren.

**[0009]** Mit der Acrylsäure werden normalerweise auch von Acrylsäure verschiedene im Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation enthaltene Bestandteile in die kondensierte Phase überführt.

**[0010]** Aus den Schriften WO 2007/074044, WO 2007/074045 und DE-A 10 2007 029 053 ist bekannt, dass dann, wenn das Reaktionsgasgemisch Cyclopropan als Verunreinigung enthält, im Rahmen der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (z. B. Propylen) zu Acrylsäure im Produktgasgemisch in der Regel erhöhte Mengen an Propionsäure als Nebenprodukt auftreten und diese Propionsäure bei der vorstehend beschriebenen Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch in der Regel in nennenswerten Anteilen mit der Acrylsäure in die kondensierte Phase übergeht. Erhöhte Propionsäuremengen werden im Rahmen einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von z. B. Propylen und/oder Acrolein zu Acrylsäure normalerweise auch dann gebildet, wenn dabei die Reaktanden O<sub>2</sub> sowie Propylen und/oder Acrolein im Reaktionsgasgemisch durch erhöhte Mengen an n-Propan verdünnt werden (vgl. z. B. DE-A 10028582).

**[0011]** Ein Beisein von Propionaldehyd im Reaktionsgasgemisch der Partidoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung bedingt in der Regel ebenfalls eine erhöhte Propionsäurenebenproduktbildung (vgl. z. B. WO 2010/074177).

**[0012]** Aus den Schriften DE-A 10 2009 0274 01, DE-A 10 2008 041 573, DE-A 10 2008 040 799, der EP-A 1 298 120 und der EP-A 1 396 484 ist bekannt, dass dann, wenn das Reaktionsgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure C<sub>2</sub>-Verunreinigungen wie z. B. Ethylen enthält, im Rahmen der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation im Produktgasgemisch in der Regel erhöhte Mengen des Aldehyds (monomeres) Glyoxal als Nebenprodukt auftreten und dass (monomeres) Glyoxal bei der vorstehend beschriebenen Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch üblicherweise in nennenswerten Anteilen mit der Acrylsäure in die kondensierte Phase übergeht.

**[0013]** Enthalten die Reaktionsgasgemische der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (z. B. des Propylens) sowohl von den vorgenannten C<sub>3</sub>- als auch C<sub>2</sub>-Verunreinigungen, fällt bei der beschriebenen Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation normalerweise kondensierte Phase an, die neben Acrylsäure zusätzlich Propionsäure und Glyoxal enthält.

**[0014]** Aus der EP-A 770592 ist bekannt, dass geringste Mengen von in Acrylsäure enthaltenen aldehydischen Verunreinigungen wie z. B. Glyoxal die Eigenschaften der Acrylsäure signifikant beeinträchtigen können. So sollten gemäß der Lehre der EP-A 770 592 die einzelnen Aldehydanteile innerhalb einer Acrylsäure unterhalb von 1 ppm liegen, um im Rahmen der Verwendung einer solchen Acrylsäure in insbesondere radikalischen Polymerisationsreaktionen zur z. B. Herstellung von Superabsorbierenden Polymeren oder von als Dispergiermittel für Ölbohrschlamm oder als Flockungsmittel wirksamen Polymeren die optimalen Produktqualitäten zu erzielen.

**[0015]** Es ist allgemein bekannt (z. B. DE-A 10 028 582), dass sowohl Propionsäure als auch deren Ester mit niederen Alkanolen äußerst intensive und unangenehm riechende Geruchsträger sind, weshalb vorab einer z. B. Veresterung von Acrylsäure mit niederen Alkanolen die Propionsäure von der Acrylsäure abgetrennt werden sollte.

**[0016]** Die anzuwendenden Trennschritte, um aus einer im Rahmen der beschriebenen Grundabtrennung erhaltenen, das Zielprodukt Acrylsäure und die unerwünschten Nebenprodukte Glyoxal und Propionsäure enthaltenden flüssigen Phase die Acrylsäure im gewünschten Reinheitsgrad abzutrennen, können je nach Zielvorgabe sowie Art und Menge von sonstigen zusätzlich enthaltenen unerwünschten Nebenkomponenten unterschiedlichste Kombinationen von z. B. adsorptiven, extraktiven, desorptiven, destillativen, strippenden, rektifikativen, azeotrop destillativen, azeotrop rektifikativen sowie kristallisativen Verfahren sein.

**[0017]** Im Rahmen der vorgenannten Trennverfahren können flüssige, das Zielprodukt Acrylsäure und die unerwünschten Nebenprodukte Glyoxal und Propionsäure enthaltende Phasen unterschiedlichster Art und mit unterschiedlichen Mengenanteilen auftreten, die z. B. zwischengelagert und oder durch Wärmezufuhr thermisch belastet werden müssen.

**[0018]** Dies ist insofern nachteilig, als sowohl lange Verweilzeiten wie auch thermische Belastung die Wahrscheinlichkeit für eine unerwünschte radikalische Polymerisation der in der flüssigen Phase enthaltenen Acrylsäure erhöhen.

**[0019]** Letzteres um so mehr, als die physikalische Ähnlichkeit von Acrylsäure und Propionsäure erhöhte Verweilzeiten bei der Anwendung nicht kristallisativer thermischer Trennverfahren in der Trennvorrichtung erforderlich machen, um eine nennenswerte Trennwirkung zu erzielen, und monomeres Glyoxal die Neigung von Acrylsäure zu unerwünschter radikalischer Polymerisation erheblich ausgeprägter als andere mögliche Verunreinigungen fördert (vgl. DE-A 10 2008 041 573, DE-A 10 2008 040 799 und die DE-A 10 2009 027 401).

**[0020]** Es ist allgemein bekannt, dass durch Zusatz von Inhibitoren (auch Retarder genannt) zu in flüssiger Phase befindlicher Acrylsäure dem polymerisationsfördernden Einfluss von Verweilzeit und thermischer Belastung entgegengewirkt werden kann (vgl. z. B. „Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003“).

**[0021]** Die Vielfalt der diesbezüglich im Stand der Technik empfohlenen Inhibitoren ist nahezu unbegrenzt (vgl. z. B. EP-A 765 856 und DE 69 701 590 T2, die einen kleinen Ausschnitt dieser Inhibitoren würdigen) und umfasst auch Verbindungen des Elements Kupfer (vgl. z. B. JP-A 2001348359).

**[0022]** Gemäß EP-A 1396484 (insbesondere Zeilen 16 und 17 der Spalte 2) vermag jedoch keines der bekannten Inhibitorsysteme zu befriedigen. Darüber hinaus umfasst die Mannigfaltigkeit der im Stand der Technik empfohlenen Inhibitoren gemäß der EP-A 1 396 484 (z. B. Spalte 7, Absatz [0024] sowie Spalte 1, Zeilen 40 bis 44) keine nennenswerte Bevorzugung.

**[0023]** Insbesondere stellt die EP-A 1 396 484 in Spalte 3, Zeilen 5 bis 10 fest, dass die bekannten Inhibitoren zwar die unerwünschte radikalische Polymerisation von Acrylsäure aufgrund thermischer Belastung derselben vergleichsweise wirksam zu hemmen vermögen, dass jedoch vor allem deren Hemmwirkung gegenüber einer Herbeiführung und/oder Förderung einer unerwünschten radikalischen Polymerisation von Acrylsäure durch in selbiger enthaltene Verunreinigungen wie Glyoxal unzureichend sei.

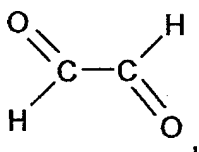
**[0024]** Eine Möglichkeit, die beschriebenen Schwierigkeiten zu überwinden, besteht darin, die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Propionsäure und Glyoxal bei der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindungen (das sind Vorläuferverbindungen, die drei Kohlenstoffatome aufweisen) der Acrylsäure zu vermeiden (z. B. durch geschickte Katalysatorwahl (vgl. z. B. JP-A 11-35519) oder durch Verwendung hochreiner C<sub>3</sub>-Vorläuferrohstoffe (dadurch Erzeugung von z. B. weder C<sub>2</sub>-Verunreinigungen oder n-Propan noch Cyclopropan enthaltenden Reaktionsgasgemischen; die DE-A 3521458 beschreibt z. B. die Möglichkeit der Reinigung von aus n-Propan hergestelltem Propylen und die Schriften WO 2004/018089 und WO 01/92190 beschreiben z. B. die Herstellung von Propylen aus Methanol (einer veränderten Rohstoffbasis)). Dies ist jedoch insofern nachteilig, als die diesbezüglich erforderlichen Aufwendungen die Wirtschaftlichkeit der Acrylsäureherstellung beeinträchtigen.

**[0025]** Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure und wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, zur Verfügung zu stellen, das insbesondere dadurch gekennzeichnet ist, dass es der Herbeiführung und/oder Förderung einer unerwünschten radikalischen Polymerisation der Acrylsäure durch das in selbiger enthaltene Glyoxal effizient entgegengewirkt.

**[0026]** Als Lösung der vorstehenden Aufgabe wird ein Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure und wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, zu Verfügung gestellt, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass der flüssigen Phase P wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer zugesetzt wird.

**[0027]** Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem, verglichen mit dem bisherigen Wissen des Standes der Technik, aufregenden experimenteller Befund, dass Glyoxal im Beisein von Verbindungen des Elementes Kupfer die unerwünschte radikale Polymerisation von Acrylsäure nicht mehr promoviert, sondern inhibiert (retardiert).

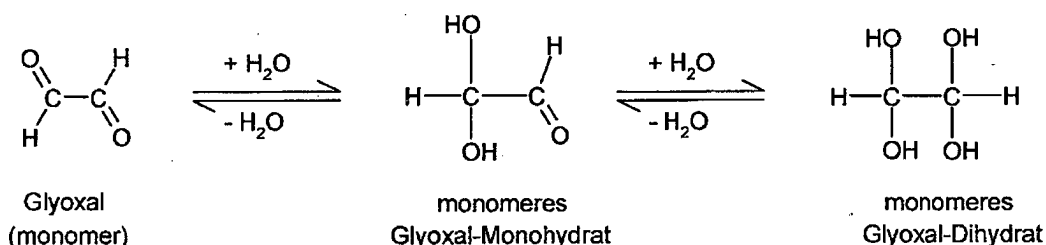
**[0028]** Durch z. B. Reaktion mit Hydroxylgruppen aufweisenden Nebenbestandteilen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohole wie Ethanol etc.) vermag monomeres Glyoxal,



Halbacetale und/oder Acetale zu bilden. Solche Halbacetale und/oder Acetale weisen die für das monomere Glyoxal typische Polymerisationsförderwirkung in der Regel nicht mehr oder allenfalls noch in einem wesentlich geringeren Umfang wie selbiges auf.

**[0029]** Allerdings ist bei Halbacetaten bzw. Acetalen des Glyoxals die Bildungsreaktion häufig eine ausgesprochen reversible Reaktion, weshalb sich aus diesen Halbacetaten bzw. Acetalen, z. B. bei Einwirkung erhöhter Temperatur oder bei Entzug von Glyoxal aus dem entsprechenden Gleichgewicht, wieder monomeres Glyoxal zurückbildet, welches dann die unerwünschte radikalische Polymerisation entsprechend beeinflusst.

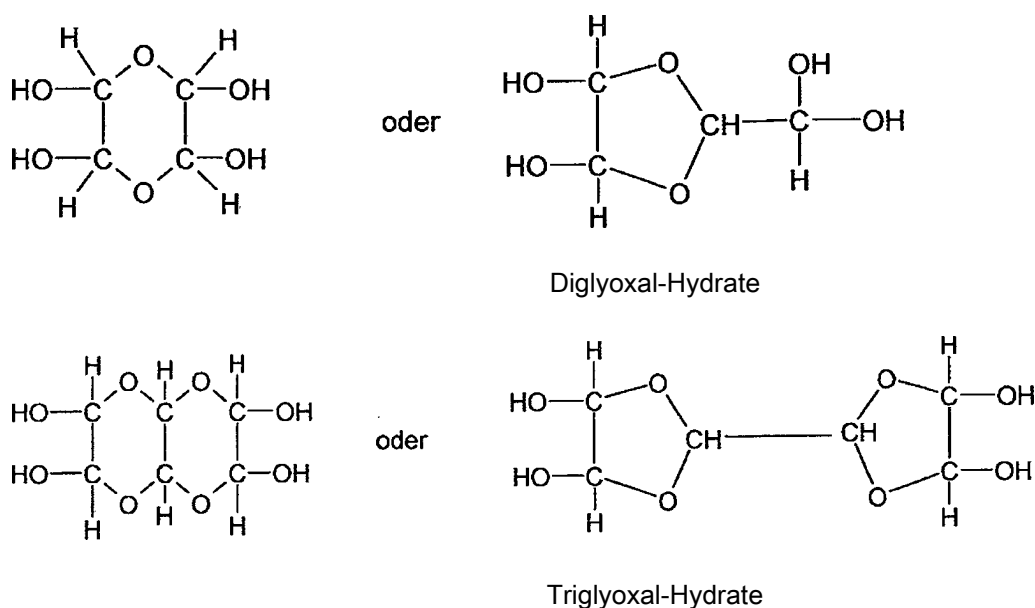
**[0030]** Im Fall von Wasser als Hydroxylgruppen aufweisendem Nebenbestandteil sind z. B. die nachfolgenden, ausgesprochen reversiblen, Acetalbildungsreaktionen bekannt (man spricht in diesem Fall auch von Hydraten des Glyoxals):



**[0031]** Beide vorgenannten Glyoxalhydrate bilden sich bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen (niedere Temperaturen, beschränkte Wassergehalte sind ausreichend).

**[0032]** Die Begriffsbildung „monomeres“ Glyoxal-Monohydrat und „monomeres“ Glyoxal-Dihydrat wird dabei zum Zweck der begrifflichen Abgrenzung gegenüber „Polyglyoxal“- und „Oligoglyoxal“-Hydraten verwendet.

**[0033]** In beispielhafter Weise seien nachfolgend Diglyoxal-Hydrate und Triglyoxal-Hydrate aufgeführt:



**[0034]** Vermutlich verläuft die Bildung der Polyglyoxal-Hydrate über das monomere Glyoxal-Dihydrat als Zwischenstufe (vgl. auch DE-A 10 2008 041 573, DE-A 10 2008 040 799 und DE-A 10 2009 027 401).

**[0035]** Im Unterschied zur Ausbildung der monomeren Glyoxalhydrate bedarf die Ausbildung der Polyglyoxalhydrate erhöhter Temperaturen (in der Regel erfolgt ihre Ausbildung erst bei Temperaturen oberhalb von 50°C in nennenswertem Umfang) und/oder längere Reaktionszeiten.

**[0036]** Daher soll aus vorgenannten Gründen in dieser Schrift der Begriff „Glyoxal“ (sofern nichts anderes explizit gesagt wird, bzw. solange dem Begriff „Glyoxal“ nicht explizit wenigstens eine zusätzliche Charakterisierung wie z. B. „monomeres“ Glyoxal oder „Di“glyoxal-„Hydrat“, oder „monomeres“ Glyoxal-„Monohydrat“ hinzugefügt ist) nicht nur monomeres Glyoxal, sondern auch reversibel in Form vom z. B. Acetalen und/oder Halbacetalen des monomeren Glyoxals chemisch gebundenes Glyoxal subsumieren.

**[0037]** Der alleinige Begriff „Glyoxal“ meint also in dieser Schrift stets die Gesamtmenge aus monomerem Glyoxal und reversibel gebundenem Glyoxal.

**[0038]** In dieser Schrift in „Gew.-%“ angegebene Gehalte an Glyoxal meinen dementsprechend stets die enthaltene Gesamtmenge aus monomerem Glyoxal und reversibel gebundenem Glyoxal, wie z. B. in monomerem Glyoxal – Monohydrat und in monomerem Glyoxal-Dihydrat, jedoch stets gerechnet als „monomeres Glyoxal“ (d. h., sie meinen den Gewichtsanteil der insgesamt enthaltenen Menge an  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ -Einheiten).

**[0039]** Dies ist für die erfindungsgemäße Verfahrensweise insbesondere insofern relevant, als Wasser normalerweise das Haupt – Nebenprodukt einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer  $\text{C}_3$ -Vorläuferverbindung von Acrylsäure zu Acrylsäure ist. Darüber hinaus wird Wasserdampf z. B. aufgrund seiner vergleichsweise erhöhten molaren Wärmekapazität häufig als Verdünnungsgas im Reaktionsgasgemisch für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen von  $\text{C}_3$ -Vorläuferverbindungen zu Acrylsäure mit verwendet (vgl. z. B. EP-A 253 409). Bei der Grundabtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer  $\text{C}_3$ -Vorläuferverbindung zu Acrylsäure werden daher häufig flüssige Phasen durchlaufen, die neben Acrylsäure, Propionsäure und Glyoxal auch Wasser enthalten. Grundsätzlich kann die Ausbildung von Glyoxal – Hydraten aber auch schon im Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der  $\text{C}_3$ -Vorläuferverbindung der Acrylsäure erfolgen.

**[0040]** Im Übrigen werden Wasser bzw. wässrige Lösungen im Stand der Technik häufig auch als Absorptionsmittel für eine absorptive Grundabtrennung aus dem Produktgasgemisch der Gasphasenpartialoxidation der  $\text{C}_3$ -Vorläuferverbindung empfohlen (vgl. z. B. EP-A 1 298 120 und US 7,332,624 B2).

**[0041]** Der Gehalt einer erfindungsgemäß zu behandelnden flüssigen Phase P (oder einer sonstigen flüssigen Phase) an Glyoxal (d. h., der Gesamtgehalt der flüssigen Phase P an monomerem Glyoxal und in Verbindungen wie monomerem Glyoxal – Monohydrat und monomerem Glyoxal-Dihydrat reversibel gebundenem (z. B. vermag monomeres Glyoxal auch mit Alkoholen wie Ethanol reversibel Halbacetale und/oder Acetale zu bilden) Glyoxal) wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung wie folgt bestimmt:

Zunächst wird eine Derivatisierungslösung D hergestellt. Dazu werden 2,0 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Hersteller: Aldrich, Reinheit:  $\geq 97\%$ ) bei einer Temperatur von 25°C in 62 ml einer 37,0 gew.-%igen wässrigen Salzsäure gelöst (Hersteller: Aldrich, Reinheit:  $\geq 99,999\%$ ). Die dabei resultierende Lösung wird anschließend (ebenfalls bei einer Temperatur von 25°C) in 335 g destilliertes Wasser eingerührt. Nach 1-stündigem Rühren bei 25°C wird durch Abfiltrieren die Derivatisierungslösung D als das anfallende Filtrat erhalten.

**[0042]** Zur Bestimmung des Gehaltes einer flüssigen Phase P an Glyoxal wird 1 g (bei Bedarf kann diese Menge in entsprechender Weise erhöht werden) der Derivatisierungslösung D in ein Gewindeschraubglas eingewogen, dessen Fassungsvermögen 10 ml beträgt. Anschließend wird in das so befüllte Gewindeschraubglas eine Probe der flüssigen Phase P zugewogen, deren Menge im Bereich 0,15 bis 2,0 g liegt.

**[0043]** Durch Schütteln wird der Gesamtinhalt des Gewindeschraubglases anschließend gemischt und nachfolgend während eines Zeitraums von 10 Minuten bei einer Temperatur von 25°C sich selbst überlassen. Während dieser Zeit bildet sich aus dem im Gewindeschraubglas enthaltenen monomeren Glyoxal durch chemische Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das entsprechende Hydrazon H von monomerem Glyoxal. Während dieser Zeit entzieht das 2,4-Dinitrophenylhydrazin aber auch aus dem im Gewindeschraubglas enthaltenen monomeren Glyoxal-Monohydrat und Glyoxal-Dihydrat das in selbigen gebundene monomere Glyoxal in Form des Hydrazons H (ein entsprechender Entzug von monomerem Glyoxal aus im Gewindeschraubglas enthaltenen Polyglyoxal-Hydraten findet dagegen im Wesentlichen nicht statt).

**[0044]** Durch Zugabe von 0,5 g Eisessig (Hersteller Aldrich, Reinheit:  $\geq 99,8\%$ ) ins Gewindeschraubglas wird anschließend die erfolgte Hydrazonbildung eingefroren. Geht mit der Essigsäurezugabe eine Ausbildung von festem Niederschlag einher, wird sukzessive weitere Essigsäure zugegeben, um die Niederschlagbildung wieder aufzulösen (die insgesamt zugegebene Essigsäuremenge darf jedoch 1,0 g nicht überschreiten). Ist der gebildete Niederschlag auch bei Erreichen der Höchstgrenze (1,0 g) der erlaubten Essigsäuregesamtmengen zugabe nicht in Lösung gegangen, werden 0,5 g Dimethylphthalat zugewogen. Vermögen auch diese den gebildeten Niederschlag nicht aufzulösen, wird die Dimethylphthalatzugabemenge sukzessive erhöht, um diese Auflösung zu bewirken (die insgesamt zugegebene Dimethylphthalatmenge darf jedoch 1,0 g nicht überschreiten). Ist der gebildete Niederschlag auch bei Erreichen der Höchstgrenze (1,0 g) der erlaubten Dimethylphthalatgesamtmengen zugabe nicht in Lösung gegangen, werden 2 g eines Gemisches G aus 9 g Acetonitril und 1 g Dimethylphthalat zugegeben. Vermag auch diese Zugabe den Niederschlag nicht aufzulösen, wird die Zugabemenge an Gemisch G sukzessive erhöht, um diese Auflösung zu bewirken. Normalerweise überschreitet die insgesamt zugegebene Menge an Gemisch G 5 g nicht, um die Auflösung des Niederschlags zu bewirken (alle vorgenannten Auflösungsversuche werden bei 25°C durchgeführt).

**[0045]** Die wie beschrieben im Gewindeschraubglas erzeugte Lösung des Hydrazons H wird anschließend unter Anwendung der nachfolgenden Betriebsbedingungen mittels HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) auf ihren Hydrazongehalt untersucht (aus der molaren Menge desselben resultiert unmittelbar die molare Menge an in der flüssigen Phase P enthaltenem Glyoxal):

zu verwendende Chromatographiesäule:	Waters Symmetry C18, 150 × 4,6 mm, 5 µm (der Fa. Waters Associates, Milford, Massachusetts, USA);
Injektionsvolumen der zu analysierenden Lösung:	50 µl (Zeitpunkt t = 0);
Temperatur:	40°C;
Eluentstrom:	1,5 ml/min;
Analysendauer:	17 min;
Equilibrierdauer:	8 min;
Eluent:	im Zeitraum t > 0 min bis 15 min ein Gemisch aus 30 Gew.-% Acetonitril, 50 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Tetrahydrofuran (jeweils HPLC-grade); Im Zeitraum > 15 min bis 17 min ein Gemisch aus 65 Gew.-% Acetonitril, 30 Gew.-% Wasser und 5 Gew.-% Tetrahydrofuran; im Zeitraum > 17 min bis 25 min ein Gemisch aus 30 Gew.-% Acetonitril, 50 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Tetrahydrofuran (anschließend ist die Kolonne equilibriert und wieder startbereit für die nächste Analyse).

**[0046]** Die Retentionszeit des Glyoxals als Hydrazon H beträgt unter vorgenannten Bedingungen 7,613 min.

**[0047]** Die Analyse erfolgt mittels monochromatischer Strahlung der Wellenlänge 365 nm.

**[0048]** Als Analysenmethode wird die Absorptionsspektroskopie angewendet.

**[0049]** Die Variation des Eluents über die Eluationsdauer gewährleistet eine erhöhte Trennwirkung (in der Regel enthält die flüssige Phase P neben Glyoxal noch andere Nebenproduktaldehyde und/oder Nebenproduktketone, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das jeweilige entsprechende Hydrazon bilden).

**[0050]** Zur Kalibrierung des HPLC-Verfahrens wird man anwendungstechnisch zweckmäßig eine Lösung von monomerem Glyoxal in Methanol einsetzen, die 50 Gew.-ppm monomeres Glyoxal enthält (vgl. DE-A 10 2008 041 573 und DE-A 10 2008 040 799).

**[0051]** Sie wird zu diesem Zweck wie vorstehend beschrieben mittels der Derivatisierungslösung D behandelt und anschließend der beschriebenen HPLC-Analyse unterworfen.

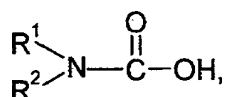
**[0052]** Als chemische Verbindungen des Elements Kupfer können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl solche Verbindungen eingesetzt werden, die das Kupfer in der Oxidationsstufe +2 aufweisen, als auch solche Verbindungen, in denen das Kupfer in der Oxidationsstufe +1 vorliegt, wobei ein Zusatz der erstgenannten Kupferverbindungen erfindungsgemäß bevorzugt wird.

**[0053]** Prinzipiell kann die der flüssigen Phase P zuzusetzende Verbindung des Elements Kupfer in der flüssigen Phase P in feinteiliger Form dispers verteilt werden (z. B. als feinteiliger Feststoff oder als dispers verteilte feinteilige Flüssigkeitströpfchen (gegebenenfalls einer die Cu-Verbindung gelöst enthaltenden Lösung)).

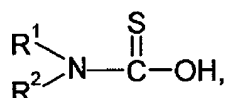
**[0054]** Erfindungsgemäß bevorzugt wird die der flüssigen Phase P zuzusetzende Kupferverbindung jedoch in der flüssigen Phase P gelöst. Die flüssige Phase P kann selbst eine Lösung oder eine flüssige Phase in einem aus mehreren flüssigen Phasen bestehenden System sein. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren der flüssigen Phase P Salze des Kupfers zugesetzt, in denen das jeweilige Kupferkation auch komplexiert vorliegen kann.

**[0055]** Beispiele von für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Kupferverbindungen sind Kupfer(II)phenolat, Kupfer(II)acetylacetonat, Kupfer(II)gluconat, Kupfer(II)tartrat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)formiat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(II)hydroxid, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)carbonat, Kupfer(II)naphthenat, Kupfer(II)acrylat, Kupfer(II)halogenide wie z. B. Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)salicylat, Kupfer(II)sulfonat, Kupfer(II)propionat, Kupfer(II)octanat, die jeweils auch Hydratwasser aufweisen können. Ferner eignen sich Kupfer(I)-verbindungen wie CuCl, CuCN, CuJ, CuBr, Cu(I)acetat, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O und CuCN, aber auch Salze von komplexen Kupfer(I)-anionen wie Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> oder komplexen Kupfer(I)-kationen wie Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>. Als Zusatz zu wässrigen flüssigen Phasen P sind Kupfer(I)-salze weniger geeignet, da das Cu<sup>+</sup> in selbigen zur Disproportionierung neigt.

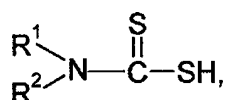
**[0056]** Ferner eignen sich für die erfindungsgemäßen Zwecke die Kupfer(II)salze der Carbamidsäure und ihrer N-substituierten Derivate (die Herstellung entsprechender Carbamatlösungen beschreibt z. B. die DE 6961279 T2)



die Kupfer(II)salze der im freien Zustand nicht bekannten Thiocarbamidsäuren



sowie insbesondere die Kupfer(II)salze der Dithiocarbamidsäuren



unter denen letztere erfindungsgemäß bevorzugt sind (insbesondere für wässrigen Lösungen).

**[0057]** In allen vorgenannten Fällen bedeuten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen organischen Rest. Bei letzterem handelt es sich erfindungsgemäß vorteilhaft um eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-(n-Propyl- oder iso-Propyl-), Butyl-(n-Butyl-, oder iso-Butyl-, oder tert.-Butyl-), Pentyl-(n-Pentyl- oder Cyclopentyl-), Hexyl-(n-Hexyl- oder Cyclohexyl-), Methylcyclohexyl-, Benzyl-, Ethylphenyl-, Phenylethyl-, Xylyl- oder um eine Phenylgruppe. Insbesondere eignen sich für die erfindungsgemäße Verfahrensweise alle in der JP-A 2001348359 aufgeführten Kupfer(II)dithiocarbamate.



**[0058]** Dies sind insbesondere das Kupfer(II)dimethyldithiocarbamat, das Kupfer(II)-diethyldithiocarbamat, das Kupfer(II)-di-n-propyldithiocarbamat, das Kupfer(II)-di-n-butyldithiocarbamat, das Kupfer(II)-di-n-pentyl-dithiocarbamat, das Kupfer(II)-di-n-hexyldithiocarbamat, das Kupfer(II)-di-phenyldithiocarbamat, das Methyl-ethylthiocarbamat des Cu(II), das Methyl-n-propyldithiocarbamat des Cu(II), das Methyl-n-butyldithiocarbamat des Cu(II), das Methyl-n-pentylthiocarbamat des Cu(II), das Methyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), das Methylphenylthiocarbamat des Cu(II) das Ethyl-n-propyldithio-carbammat des Cu(II), das Ethyl-n-butyl-dithio-carbammat des Cu(II), das Ethyl-n-pentylthio-carbammat des Cu(II), das Ethyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), das Ethylphenylthiocarbamat des Cu(II), das n-Propyl-n-butyldithiocarbamat des Cu(II), das n-Propyl-n-pentylthiocarbamat des Cu(II), das n-Propyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), das n-Propylphenylthiocarbamat des Cu(II), das n-Butyl-n-pentylthiocarbamat des Cu(II), das n-Butyl-n-hexyl-dithiocarbamat des Cu(II), das n-Butylphenylthiocarbamat des Cu(II), das n-Pentyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), das n-Pentylphenylthiocarbamat des Cu(II) und das n-Heylphenylthiocarbamat des Cu(II) sowie das Bis(2-hydroxyethyl) dithiocarbamat des Cu(II).

**[0059]** Selbstverständlich sind für die erfindungsgemäße Verfahrensweise auch die entsprechenden Cu(I) carbamate, -thiocarbamate und -dithiocarbamate geeignet. Besonders bevorzugt werden für die erfindungsgemäße Verfahrensweise das Dimethyldithiocarbamat, das Diethyldithiocarbamat und das Di-n-butyl-dithiocarbamat des Cu(II) verwendet. Auch eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren gemischte Salze des Kupfers wie Kupfer(II)dihydrocarbylthiophosphat oder Kupfer(II)dihydrocarbyldithiophosphat.

**[0060]** Bezogen auf die in der flüssigen Phase P enthaltene molare Menge an Acrylsäure wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in solchen Mengen zusetzen, dass der Gehalt G der flüssigen Phase P an Cu, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, in der Regel 0,01 mol.-ppm bis 5 mol.-% oder bis 3 mol.-% beträgt. D. h., G kann beim erfindungsgemäßen Verfahren 0,05 mol.-ppm bis 2 mol.-%, oder 0,1 mol.-ppm bis 1 mol.-%, oder 1 mol.-ppm bis 5000 mol.-ppm, oder 3 mol.-ppm bis 3000 mol.-ppm, oder 5 mol.-ppm bis 1000 mol.-ppm, oder 10 mol.-ppm bis 800 mol.-ppm, oder 20 mol.-ppm bis 500 mol.-ppm, oder 30 mol.-ppm bis 300 mol.-ppm, oder 40 mol.-ppm bis 200 mol.-ppm, oder 50 mol.-ppm bis 100 mol.-ppm, oder 0,1 mol.-ppm bis 10 mol.-ppm betragen.

**[0061]** Die wenigstens eine das Element Kupfer enthaltende chemische Verbindung kann der flüssigen Phase P z. B. als Reinsubstanz oder vorzugsweise in Lösung befindlich zugesetzt werden. Als Lösungsmittel kann z. B. flüssige Phase P selbst, oder Acrylsäure (in der Regel eine erhöhte Reinheit aufweisende Acrylsäure), oder dasjenige Lösungsmittel, in welchem die Acrylsäure in der flüssigen Phase P gelöst ist, oder ein Bestandteil oder ein Gemisch aus mehreren Bestandteilen dieses Lösungsmittels verwendet werden.

**[0062]** Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Lösungen der wenigstens einen das Element Cu enthaltenden chemischen Verbindung in Acrylsäure, oder in Wasser, oder in Absorptionsmittel, in welches die Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung heraus aufgenommen wurde, der flüssigen Phase P zugesetzt.

**[0063]** Häufig wird die flüssige Phase P beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 20 Gew.-%, oder wenigstens 30 Gew.-%, oder wenigstens 40 Gew.-%, oder wenigstens 50 Gew.-%, oder wenigstens 60 Gew.-%, oder wenigstens 70 Gew.-%, oder wenigstens 80 Gew.-%, oder wenigstens 90 Gew.-%, oder wenigstens 95 Gew.-%, oder wenigstens 98 Gew.-% an Acrylsäure enthalten (jeweils bezogen auf das Gewicht der flüssigen Phase P).

**[0064]** Häufig wird die flüssige Phase P beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Wasser enthalten. Grundsätzlich kann der Wassergehalt der flüssigen Phase P beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 1 Gew.-%, oder wenigstens 5 Gew.-%, oder wenigstens 10 Gew.-%, oder wenigstens 20 Gew.-%, oder wenigstens 30 Gew.-%, oder wenigstens 40 Gew.-%, oder wenigstens 60 Gew.-%, oder wenigstens 80 Gew.-% betragen.

**[0065]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist aber insbesondere auch dann relevant, wenn die erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phase P weniger als 30 Gew.-%, oder  $\leq 29$  Gew.-%, oder  $\leq 27$  Gew.-%, oder  $\leq 25$  Gew.-%, oder  $\leq 20$  Gew.-%, oder  $\leq 15$  Gew.-%, oder  $\leq 10$  Gew.-%, oder  $\leq 5$  Gew.-% an Wasser enthält (geringere Wassergehalte mindern die Glyoxalhydratausbildung). Vielfach wird der Wassergehalt der flüssigen Phase P jedoch  $\geq 0,1$  Gew.-%, oder  $\geq 0,5$  Gew.-%, oder  $\geq 1$  Gew.-% betragen (in die vorgenannten Mengenangaben ist der Wassergehalt von z. B. Glyoxalhydraten mit eingerechnet).

**[0066]** Häufig wird die flüssige Phase P hochsiedendes Absorptionsmittel enthalten, in das die Acrylsäure z. B. aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung heraus aufgenommen worden ist (vgl. z. B. DE-A 10 2009 027 401).

**[0067]** Unter hochsiedenden Absorptionsmitteln werden in dieser Schrift Absorptionsmittel verstanden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb desjenigen von Acrylsäure liegt. Normalerweise liegt der Siedepunkt des Absorptionsmittels bei Normaldruck (1 atm = ca. 10<sup>5</sup> Pa) wenigstens 20°C, vorzugsweise wenigstens 50°C, besonders bevorzugt wenigstens 75°C und ganz besonders bevorzugt wenigstens 100°C oder wenigstens 125°C oberhalb des Siedepunktes von Acrylsäure (141°C bei 1 atm; im Unterschied zum Siedepunkt der Propionsäure von 141,35°C beim selben Druck; vgl. WO 2007/074045) bei dem selben Druck. Häufig liegt der Siedepunkt vorgenannter Absorptionsmittel bei Normaldruck bei Werten ≤ 400°C, häufig ≤ 350°C und vielfach auch bei ≤ 300°C oder ≤ 280°C. In besonders geeigneter Weise liegt der Siedepunkt des Absorptionsmittels bei Werten im Bereich von 200 bis 350°C (bezogen auf Normaldruck). Beispielsweise kommen als solche Absorptionsmittel alle diejenigen in Betracht, die in den Schriften DE-A 10336386, DE-A 02449780, DE-A 19627850, DE-A 19810962, DE-A 04308087, EP-A 0722926 und DE-A 04436243 sowie DE-A 10 2009 027 401 empfohlen werden.

**[0068]** In der Regel handelt es sich bei den hochsiedenden Absorptionsmitteln um organische Flüssigkeiten. Häufig bestehen sie zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen organischen Molekülen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden. Besonders vorteilhafte Absorptionsmittel sind z. B. Diphenylether, Diphenyl (Biphenyl), als Diphyl® bezeichnete Gemische aus Diphenylether (70 bis 75 Gew.-%) und Diphenyl (25 bis 30 Gew.-%), sowie Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Mischungen aus Diphyl und Dimethylphthalat bzw. Diphyl und Diethylphthalat bzw. Diphyl, Dimethylphthalat und Diethylphthalat. Eine für Absorptionszwecke ganz besonders gut geeignete Gruppe von Gemischen sind solche aus 75 bis 99,9 Gew.-% Diphyl und 0,1 bis 25 Gew.-% Dimethylphthalat und/oder Diethylphthalat.

**[0069]** Hochsiedende Absorptionsmittel im Sinne dieser Schrift können aber auch ionische Flüssigkeiten sein.

**[0070]** Beispielsweise kann die flüssige Phase P beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 1 Gew.-%, oder wenigstens 5 Gew.-%, oder wenigstens 10 Gew.-%, oder wenigstens 20 Gew.-%, oder wenigstens 30 Gew.-%, oder wenigstens 40 Gew.-%, oder wenigstens 60 Gew.-%, oder wenigstens 80 Gew.-% hochsiedendes Absorptionsmittel enthalten. Während die Verfahren des Standes der Technik danach streben, Acrylsäure im Beisein von möglichst verschwindenden Mengen an Glyoxal in die flüssige Phase zu überführen, liegt der Charme der vorliegenden Verfahrensweise nicht zuletzt darin begründet, dass sich erhöhte Glyoxalgehalte in flüssigen Phasen P bei erfindungsgemäßer Verfahrensweise hinsichtlich der Neigung der in ihnen ebenfalls enthaltenen Acrylsäure zu unerwünschter radikalischer Polymerisation als nicht mehr nachteilig sondern als vorteilhaft erweisen.

**[0071]** D. h., die erfindungsgemäße Verfahrensweise entfaltet ihre vorteilhafte Auswirkung insbesondere dann, wenn die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, wenigstens 150 Gew.-ppm, oder wenigstens 175 Gew.-ppm, oder wenigstens 200 Gew.-ppm, oder wenigstens 225 Gew.-ppm, oder wenigstens 250 Gew.-ppm, oder wenigstens 275 Gew.-ppm, oder wenigstens 300 Gew.-ppm Glyoxal enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich somit auch dann, wenn der in gleicher Weise bezogene Glyoxalgehalt der flüssigen Phase P ≥ 325 Gew.-ppm, oder ≥ 350 Gew.-ppm, oder ≥ 375 Gew.-ppm, oder ≥ 400 Gew.-ppm, oder ≥ 450 Gew.-ppm, oder ≥ 500 Gew.-ppm, oder ≥ 550 Gew.-ppm, oder ≥ 600 Gew.-ppm, oder ≥ 700 Gew.-ppm, oder ≥ 800 Gew.-ppm, oder ≥ 1000 Gew.-ppm, oder ≥ 1250 Gew.-ppm, oder ≥ 1500 Gew.-ppm, oder ≥ 2000 Gew.-ppm, oder ≥ 2500 Gew.-ppm beträgt.

**[0072]** Im Normalfall werden die wie vorstehend beschrieben bezogenen Glyoxalgehalte der flüssigen Phase P ≤ 5 Gew.-%, häufig ≤ 4 Gew.-% oder ≤ 3 Gew.-%, oft auch ≤ 2 Gew.-% oder ≤ 1 Gew.-% betragen.

**[0073]** In allen vorgenannten Fällen kann gleichzeitig der in entsprechender Weise bezogene (auf die enthaltene Gewichtsmenge an Acrylsäure) Gehalt der flüssigen Phase P an Propionsäure ≥ 150 Gew.-ppm, oder ≥ 175 Gew.-ppm, oder ≥ 200 Gew.-ppm, oder ≥ 225 Gew.-ppm, oder ≥ 250 Gew.-ppm, oder ≥ 275 Gew.-ppm, oder ≥ 300 Gew.-ppm, oder ≥ 325 Gew.-ppm, oder ≥ 350 Gew.-ppm, oder ≥ 375 Gew.-ppm, oder ≥ 400 Gew.-ppm, oder ≥ 450 Gew.-ppm, oder ≥ 500 Gew.-ppm, oder ≥ 550 Gew.-ppm, oder ≥ 600 Gew.-ppm, oder ≥ 700 Gew.-ppm, oder ≥ 800 Gew.-ppm, oder ≥ 1000 Gew.-ppm, oder ≥ 1250 Gew.-ppm, oder ≥ 1500 Gew.-ppm, oder ≥ 2000 Gew.-ppm, oder ≥ 2500 Gew.-ppm betragen.

**[0074]** Im Normalfall werden in allen vorgenannten Fällen die wie vorstehend beschrieben bezogenen Propionsäuregehalte der flüssigen Phase Phase P  $\leq 5$  Gew.-%, häufig  $\leq 4$  Gew.-% oder  $\leq 3$  Gew.-%, oft  $\leq 2$  Gew.-%, oder  $\leq 1$  Gew.-% betragen.

**[0075]** Selbstverständlich kann die flüssige Phase P neben Glyoxal und Propionsäure als weitere Nebenkomponenten und typische Nebenreaktionsprodukte der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure Verbindungen wie Fomaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Furfurale (z. B. Furfural-3, Furfural-2), Benzaldehyd, Propionaldehyd, Protoanemonin, Allylacrylat, Ameisensäure, Essigsäure, Maleinsäure, Benzoessäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthalten (z. B. in Mengenanteilen, wie sie in der WO 2006/002713, der WO 2008/090190, der DE-A 10 2007 004 960 und in der DE-A 10 2009 027 401 aufgeführt sind, insbesondere in den verschiedenen flüssigen Stoffgemischen ihrer Ausführungsbeispiele).

**[0076]** Wie bereits erwähnt, müssen erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phasen P häufig während längerer Zeitdauer gelagert werden. Während dieser Zeitdauer reagiert die Acrylsäure in gewissem Umfang mit sich selbst, und bildet durch Michael-Addition begrenzte Mengen an Diacrylsäure (vgl. z. B. WO 98/01414 und WO 2005/035478).

**[0077]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher insbesondere für flüssige Phasen P, die, bezogen auf das Gewicht der in der flüssigen Phase P enthaltenen Acrylsäure, neben den bereits aufgeführten Mengen an Glyoxal, Propionsäure und Acrylsäure zusätzlich noch  $\geq 100$  Gew.-ppm, oder  $\geq 150$  Gew.-ppm, oder  $\geq 200$  Gew.-ppm, oder  $\geq 250$  Gew.-ppm, oder  $\geq 300$  Gew.-ppm, oder  $\geq 350$  Gew.-ppm, oder  $\geq 400$  Gew.-ppm, oder  $\geq 450$  Gew.-ppm, oder  $\geq 500$  Gew.-ppm, oder  $\geq 600$  Gew.-ppm, oder  $\geq 800$  Gew.-ppm, oder  $\geq 1000$  Gew.-ppm, oder  $\geq 1250$  Gew.-ppm, oder  $\geq 1500$  Gew.-ppm, oder  $\geq 1750$  Gew.-ppm, oder  $\geq 2000$  Gew.-ppm, oder  $\geq 2500$  Gew.-ppm, oder  $\geq 3000$  Gew.-ppm, oder  $\geq 4000$  Gew.-ppm, oder  $\geq 5000$  Gew.-ppm, oder  $\geq 7500$  Gew.-ppm, oder  $\geq 10000$  Gew.-ppm an Diacrylsäure enthalten.

**[0078]** In der Regel wird der Gehalt von erfindungsgemäß zu behandelnden flüssigen Phasen P, bezogen auf das Gewicht der darin enthaltenen Acrylsäure, an Diacrylsäure nicht mehr als 20 Gew.-%, häufig nicht mehr als 15 Gew.-% oder nicht mehr als 10 Gew.-%, sowie vielfach nicht mehr als 5 Gew.-% betragen.

**[0079]** Erhöhte Diacrylsäuregehalte der erfindungsgemäß zu behandelnden flüssigen Phasen P sind insofern nicht nachteilig, als Diacrylsäure bezüglich Acrylsäure selbst inhibierend wirkt (vgl. WO 2005/035478, R. C. Lamb et. al, J. Am Chem. Soc. (85), 1963, pp. 3483–3486 und „Polymerisationsinhibierung von (Meth)Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003“) und durch Anwendung und/oder Einwirkung erhöhter Temperaturen nach zuvor erfolgter Abtrennung wieder in Acrylsäure rückgespalten werden kann.

**[0080]** Diacrylsäuregehalte von flüssigen Phasen P sind in einfacher Weise mittels hochauflösender <sup>1</sup>H-NMR zu ermitteln (vgl. „Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003“). Das Verfahren wertet die spezifische Signalform und Signallage sowie Signalfäche der relevanten <sup>1</sup>H-Resonanzlinien aus. Die Bestimmung der Gehalte an Propionsäure von flüssigen Phasen P erfolgt in der Regel gaschromatographisch. Ihre Acrylsäuregehalte können ebenfalls mit <sup>1</sup>H-NMR, gaschromatographisch oder mit HPLC bestimmt werden.

**[0081]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl zur Hemmung einer unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure während deren Lagerung als auch während deren prozessualen Handhabung.

**[0082]** Der letztere Fall liegt insbesondere dann vor, wenn die flüssige Phase P einem nicht kristallisativen thermischen Trennverfahren unterworfen wird (die dabei auftretenden Temperaturen liegen in der Regel oberhalb von 50°C, meist oberhalb von 60°C oder 70°C, oder oberhalb von 90°C oder 110°C). Dabei handelt es sich in der Regel um solche thermischen Trennverfahren, bei denen in trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonnen gasförmige (aufsteigend) und flüssige (absteigend) Stoffströme bzw. zwei flüssige Stoffströme im Gegenstrom geführt werden, wobei infolge der zwischen den Stoffströmen bestehenden Gradienten ein Wärme- und Stoffaustausch stattfindet, der letztlich die in der Trennkolonne erwünschte Trennwirkung bedingt. Beispiele für solche nicht kristallisative thermische Trennverfahren sind die Rektifikation, die azeotrope Rektifikation, die Extraktion, die Desorption, die Strippung, die Destillation, die Azeotropdestillation und die Adsorption. Da erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phasen P nicht zuletzt dann entstehen, wenn das Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure einer Absorption, oder einer fraktionierenden Kondensation, oder einer partiellen Kondensati-

on zur Grundabtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch unterworfen wird, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Polymerisationsinhibierung von im Rahmen solcher thermischer Trennverfahren auftretender flüssiger Phasen P. Selbstredend eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren der Polymerisationsinhibierung auch dann, wenn die flüssige Phase P einem kristallisativen thermischen Trennverfahren unterworfen wird.

**[0083]** Der Begriff thermische Trennverfahren" soll dabei zum Ausdruck bringen, dass dem System zur Erzielung der gewünschten Trennwirkung Wärme zugeführt oder entzogen werden muss (vgl. DE-A 10 2008 041 573 und DE-A 10 2008 80 40 799).

**[0084]** Die prozessual zu behandelnde flüssige Phase P kann dabei die erfindungsgemäß zuzusetzende, wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer bereits von Beginn des thermischen Trennverfahrens an zugesetzt enthalten (d. h., es kann dem thermischen Verfahren bereits erfindungsgemäß behandelt zugeführt werden). Selbstverständlich kann die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer aber auch erst im Verlauf des thermischen Trennverfahrens zugesetzt werden (z. B. bei einer Rektifikation in der Rücklaufflüssigkeit gelöst, oder bei einer Absorption im Absorptionsmittel gelöst, oder bei einer fraktionierenden Kondensation in der Rücklaufflüssigkeit gelöst, oder bei einer Direktkühlung des Produktgasgemisches der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung in der zur Direktkühlung eingesetzten Quenchflüssigkeit gelöst).

**[0085]** Selbstverständlich muss die der flüssigen Phase P erfindungsgemäß zuzusetzende wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer nicht das einzige der flüssigen Phase P zugesetzte Inhibitorsystem sein. Vielmehr kann die flüssige Phase P zusätzlich einen oder mehrere Inhibitoren aus der Gruppe umfassend die Nitroxyl-Radikale (auch als N-Oxyl-Radikal bezeichnet) (z. B. die in der DE-A 19734171 offenbarten wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl oder 1,4-Dihydroxy-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin), Phenothiazine wie z. B. Dibenzo-1,4-thiazin (Phenothiazin), phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, 2,4-Dimethyl-6-t-butylphenol und Hydrochinonmonomethylether, molekularer Sauerstoff, Cersalze wie z. B. Cer(III) salze, Mangansalze (z. B. Mangan(III)salze wie Mangan(III)acetat-Dihydrat und Mangan(III)-Di-n-butyl-di-thiocarbamat, p-Phenylendiamine (z. B. die in der DE-A 19734171 offenbarten), organische Nitrosoverbindungen wie 4-Nitrosophenol (und die anderen in der DE-A 19734171 offenbarten), Methylenblau und alle anderen z. B. in der EP-A 765856 offenbarten Inhibitoren zugesetzt enthalten. Vorgenannte Inhibitoren können der flüssigen Phase P in entsprechenden Mengen zugesetzt sein, wie sie in dieser Schrift für die wenigstens eine der flüssigen Phase P zuzusetzende Kupfer enthaltende Verbindung ausgeführt sind und empfohlen werden.

**[0086]** Bei der Durchführung von nicht kristallisativen thermischen Trennverfahren an erfindungsgemäß behandelten flüssigen Phasen P in trennwirksame Einbauten (z. B. Trennböden wie Dual-Flow-Böden) eingebaut enthaltenden Trennkolonnen kann als zusätzliche Inhibiermaßnahme als Quelle für molekularen Sauerstoff z. B. Luft oder mit Stickstoff angereicherte Luft (Magerluft) durch die Trennkolonne (z. B. eine Rektifikationskolonne oder Absorptionskolonne) geströmt werden, wie es z. B. in der DE-A 10 2009 027 401 und in der DE-A 10 2007 004 960 praktiziert wird.

**[0087]** Eine günstige Inhibitorkombination zur Stabilisierung der in der DE-A 10 2009 027 401 ausgeführten Rektifikation des Acrylsäure enthaltenden Absorbats A\* in der Rektifikationskolonne K30 umfasst (neben der die Rektifikationskolonne K30 durchströmenden Luft), bezogen auf die jeweils zu stabilisierende (zu inhibierende) Menge an Acrylsäure, z. B. 0,1 bis 3 mol.-ppm Cu (zugesetzt in Form wenigstens einer Cu enthaltenden Verbindung (vorzugsweise Cu(II)-Di-n-butyl-dithiocarbamat) und 50 bis 1000 Gew.-ppm Phenothiazin, vorzugsweise 0,2 bis 2 mol.-ppm an Cu und 100 bis 500 Gew.-ppm Phenothiazin und besonders bevorzugt 0,3 bis 1 mol.-ppm Cu und 200 bis 400 Gew.-ppm Phenothiazin. Die Inhibitorzufuhr in die Rektifikationskolonne K30 erfolgt mit Vorteil über die Rücklaufflüssigkeit in selbiger gelöst, sowie über das der Rektifikationskolonne K30 zugeführte Absorbat A\* in selbigem gelöst.

**[0088]** Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht, wie bereits gesagt, unter anderem darin, dass auf dem Weg zur Erzeugung einer flüssigen Phase P bei der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung der Acrylsäure nicht von hochreinen C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindungen der Acrylsäure ausgegangen werden muss.

**[0089]** Beispielsweise kann für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure ein Reaktionsgasausgangsgemisch eingesetzt werden, das, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge an der eingesetzten C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (z. B. Propan, Propylen, Acrolein, Propionsäure, Propionaldehyd, Propanol und/oder Glycerin, unter denen Propylen und Acrolein bevorzugt sind), eine molare

Gesamtmenge an C<sub>2</sub>-Verbindungen (z. B. Ethan, Ethylen, Acetylen, Acetaldehyd, Essigsäure und/oder Ethanol) von  $\geq 100$  mol.-ppm, oder  $\geq 150$  mol.-ppm, oder  $\geq 200$  mol.-ppm, oder  $\geq 250$  mol.-ppm, oder  $\geq 300$  mol.-ppm, oder  $\geq 350$  mol.-ppm, oder  $\geq 400$  mol.-ppm, oder  $\geq 450$  mol.-ppm, oder  $\geq 500$  mol.-ppm, oder  $\geq 600$  mol.-ppm, oder  $\geq 750$  mol.-ppm, oder  $\geq 1000$  mol.-ppm, oder  $\geq 1250$  mol.-ppm, oder  $\geq 1500$  mol.-ppm, oder  $\geq 2000$  mol.-ppm, oder  $\geq 2500$  mol.-ppm, oder  $\geq 3000$  mol.-ppm aufweist. In der Regel wird die vorgenannte molare Gesamtmenge an C<sub>2</sub>-Verbindungen im Reaktionsgasausgangsgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure (in gleicher Weise bezogen) nicht mehr als 30 mol.-%, meist nicht mehr als 20 mol.-% oder als 10 mol.-%, häufig nicht mehr als 5 mol.-% betragen.

**[0090]** Darüber hinaus kann für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure auf dem Weg zur Herstellung der flüssigen Phase P ein Reaktionsgasausgangsgemisch eingesetzt werden, das, bezogen auf die in ihm enthaltene Menge an der eingesetzten C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (z. B. Propan, Propylen, Acrolein, Propionsäure, Propionaldehyd, Propanol, und/oder Glycerin, unter denen Propylen und Acrolein bevorzugt sind) zusätzlich zu den vorgenannten Gesamtmengen an C<sub>2</sub>-Verbindungen eine molare Gesamtmenge an Cyclopropan von  $\geq 10$  mol.-ppb (ppm = part per million; ppb = part per billion), oder  $\geq 25$  mol.-ppb, oder  $\geq 50$  mol.-ppb, oder  $\geq 75$  mol.-ppb, oder  $\geq 100$  mol.-ppb, oder  $\geq 1$  mol.-ppm, oder  $\geq 10$  mol.-ppm,  $\geq 20$  mol.-ppm, oder  $\geq 30$  mol.-ppm, oder  $\geq 50$  mol.-ppm, oder  $\geq 75$  mol.-ppm, oder  $\geq 100$  mol.-ppm, oder  $\geq 150$  mol.-ppm, oder  $\geq 250$  mol.-ppm, oder  $\geq 300$  mol.-ppm, oder  $\geq 400$  mol.-ppm, oder  $\geq 500$  mol.-ppm, oder  $\geq 750$  mol.-ppm, oder  $\geq 1000$  mol.-ppm, oder  $\geq 1500$  mol.-ppm, oder  $\geq 2000$  mol.-ppm an Cyclopropan enthalten. In der Regel werden die wie vorstehend bezogenen Cyclopropan-Gehalte des Reaktionsgasausgangsgemischs für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure nicht mehr als 5 mol.-%, häufig nicht mehr als 3 mol.-% oder als 2 mol.-% und vielfach nicht mehr als 1 mol.-% betragen.

**[0091]** Ferner kann das für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure eingesetzte Reaktionsgasausgangsgemisch z. B. im Fall von Propylen oder Acrolein als C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung (aber auch im Fall der anderen von n-Propan verschiedenen C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindungen), bezogen auf die Gewichtsmenge des enthaltenen Propylen bzw. Acrolein (der von n-Propan verschiedenen C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung)  $\geq 0,05$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,1$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,2$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,3$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,4$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,5$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 0,75$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 1$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 2$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 3$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 5$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 6$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 10$  Gew.-% n-Propan, oder  $\geq 20$  Gew.-% n-Propan enthalten. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein (der von n-Propan verschiedenen C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung) zu Acrylsäure jedoch nicht mehr als 80 Vol.-%, häufig nicht mehr als 70 Vol.-% und vielfach nicht mehr als 60 Vol.-% (meist aber nicht weniger als 0,1 Vol.-%) an n-Propan.

**[0092]** Der Begriff „Reaktionsgasausgangsgemisch“, meint in allen vorgenannten Fällen dasjenige Gasgemisch, das dem Katalysatorbett zum Zweck der Partialoxidation der in ihm enthaltenen C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure zugeführt wird. Neben der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung, unerwünschten Verunreinigungen sowie molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch in der Regel noch inerte Verdünnungsgase wie z. B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Edelgas, molekularen Wasserstoff etc.. Jedes inerte Verdünnungsgas ist normalerweise so beschaffen, dass es zu wenigstens 95 mol.-% seiner Ausgangsmenge im Verlauf der heterogen katalysierten Partialoxidation unverändert erhalten bleibt.

**[0093]** Der Anteil der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung am Reaktionsgasausgangsgemisch kann z. B. im Bereich von 4 bis 20 Vol.-%, oder von 5 bis 15 Vol.-%, oder von 6 bis 12 Vol.-% liegen.

**[0094]** Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die Stöchiometrie der Partialoxidationsreaktion der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure, einen Überschuss an molekularem Sauerstoff, um die in der Regel oxidischen Katalysatoren wieder zu reoxidieren.

**[0095]** Dieser Überschuss kann im Fall einer nachfolgenden Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besonders hoch gewählt werden, da mit zunehmendem Sauerstoffüberschuss in der Regel auch eine Zunahme der unerwünschten Nebenkomponentenbildung an Glyoxal einhergeht.

**[0096]** In gleicher Weise kann bei der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung zur Acrylsäure die im Katalysatorbett vorliegende maximale Reaktionstemperatur vergleichsweise erhöht gewählt werden, wenn im Anschluss an die Partialoxidation das erfindungsgemäße Verfahren zur Anwendung kommt. Dies ist u. a. darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Maximaltemperatur in der Regel auch eine Zunahme der unerwünschten Nebenkomponentenbildung an Glyoxal einhergeht. Die An-

wendung erhöhter Maximaltemperaturen gestattet in der Regel jedoch den Einsatz von Katalysatoren mit geringerer Aktivität, was die Möglichkeit einer verlängerten Katalysatorstandzeit eröffnet. Allerdings erfolgt bei Verwendung von Katalysatoren mit geringerer Aktivität mit zunehmendem Umsatz der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung in zunehmendem Umfang häufig auch unerwünschte Vollverbrennung derselben. Als Zwischenprodukt kann dabei gegebenenfalls ebenfalls Glyoxal gebildet werden.

**[0097]** In ähnlicher Weise kann im Kontext mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise auch bei der Auswahl der Belastung des Katalysatorbetts mit C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung großzügiger verfahren werden.

**[0098]** Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Glyoxalnebenproduktbildung durch erhöhte Wasserdampfgehalte im Reaktionsgasgemisch begünstigt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist deshalb nicht zuletzt dann von Relevanz, wenn das für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung eingesetzte Reaktionsgasausgangsgemisch  $\geq 1$  Gew.-%, oder  $\geq 2$  Gew.-%, oder  $\geq 3$  Gew.-%, oder  $\geq 4$  Gew.-%, oder  $\geq 5$  Gew.-%, oder  $\geq 7$  Gew.-%, oder  $\geq 9$  Gew.-%, oder  $\geq 15$  Gew.-%, oder  $\geq 20$  Gew.-% an Wasserdampf enthält. Im Regelfall wird der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgasausgangsgemischs jedoch nicht mehr als 40 Gew.-%, häufig nicht mehr als 30 Gew.-% betragen.

**[0099]** Im Übrigen kann das Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation zur Herstellung der Acrylsäure in an sich bekannter Weise wie im Stand der Technik beschrieben durchgeführt werden.

**[0100]** Handelt es sich bei der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung z. B. um Propylen und/oder Acrolein, kann die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation z. B. wie in den Schriften WO 2005/042459, WO 2005/047224 und WO 2005/047226 beschrieben durchgeführt werden.

**[0101]** Ist die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung z. B. Propan, kann die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation zur Herstellung der Acrylsäure z. B. wie in den Schriften EP-A 608 838, DE-A 198 35 247, DE-A 102 45 585 und DE-A 102 46 119 beschrieben durchgeführt werden.

**[0102]** Ist die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung z. B. Glycerin, kann die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation zur Herstellung der Acrylsäure z. B. wie in den Schriften WO 2007/090991, WO 2006/114506, WO 2005/073160, WO 2006/114506, WO 2006/092272 oder WO 2005/073160 beschrieben durchgeführt werden.

**[0103]** Es wurde auch schon vorgeschlagen, das Propylen als C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung durch eine der partiellen Gasphasenoxidation vorgeschaltete partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung von Propan zu erzeugen (z. B. WO 076370, WO 01/96271, EP-A 117146, WO 03/011804 und WO 01/96270).

**[0104]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch dann vorteilhaft anwendbar, wenn das in der flüssigen Phase P enthaltene Glyoxal zu wenigstens 20 mol.-%, oder zu wenigstens 30 mol.-%, oder zu wenigstens 50 mol.-%, oder zu wenigstens 70 mol.-%, oder zu wenigstens 90 mol.-%, oder zu wenigstens 95 mol.-% als monomeres Glyoxal-Monohydrat und/oder monomeres Glyoxal-Dihydrat in der flüssigen Phase P vorliegt (bzw. in der flüssigen Phase P enthalten ist).

**[0105]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht zuletzt dann günstig, wenn die erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phase P auf ein Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation eines C<sub>3</sub>-Vorläufers der Acrylsäure zurückgeht, das, bezogen auf die im Produktgasgemisch enthaltene molare Menge an Acrylsäure, wenigstens 100, oder wenigstens 150, oder wenigstens 200 mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 250$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 300$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 400$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 500$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 750$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 1000$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 1250$  mol.-ppm Glyoxal, oder  $\geq 1500$  mol.-ppm Glyoxal enthält (zur Bestimmung der vorgenannten, auf die enthaltene molare Menge an Acrylsäure bezogenen, Glyoxalgehalte des Produktgasgemischs wird man durch Abkühlen desselben wenigstens die darin enthaltene Acrylsäure, die darin enthaltenen Halbacetale und/oder Acetale des Glyoxals sowie das darin enthaltene monomere Glyoxal in die kondensierte Phase überführen und selbige anschließend möglichst zeitnah zu ihrer Erzeugung wie in dieser Schrift für eine flüssige Phase P beschrieben auf ihren Gehalt an Glyoxal und Acrylsäure analysieren).

**[0106]** Dies vor allem dann, wenn das Produktgasgemisch gleichzeitig den vorgenannten Mengenanteilen entsprechende Propionsäuregehalte aufweist.

**[0107]** Im Normalfall werden die vorgenannten Propionsäure- und Glyoxalgehalte des Produktgasgemischs (in gleicher Weise bezogen)  $\leq 5$  mol.-% betragen. Vielfach wird der Acrylsäuregehalt der vorgenannten Produktgasgemische 1 bis 30 Vol.-% betragen.

**[0108]** Häufig werden erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phasen P auch einer azeotropen Rektifikation zur Abtrennung von darin enthaltenem Wasser unterworfen. Als diesbezüglich geeignete Schlepptmittel kommen insbesondere Heptan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Toluol, Ethylbenzol, Octan, Chlorbenzol, Xylol oder Mischungen derselben (z. B. 60 Gew.-% Toluol und 40 Gew.-% Heptan) in Betracht. Als alternative Schlepptmittel können aber auch Methylisobutylketon oder Isopropylacetat eingesetzt werden. Im Übrigen kann wie in den Schriften EP-A 778255, EP-A 695736 und US 2004/0242826 beschrieben verfahren werden. Erfindungsgemäß zu behandelnde flüssige Phasen P sind daher insbesondere auch solche flüssigen Phasen P, die wenigstens eines der vorgenannten Schlepptmittel und Wasser enthalten. In der Regel beträgt der Wassergehalt solcher flüssiger Phasen P wenigstens 10 Gew.-% und der Gehalt an azeotropem Schlepptmittel wenigstens 1 Gew.-%, häufig wenigstens 2 Gew.-% oder wenigstens 5 Gew.-%.

**[0109]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht zuletzt auch dann relevant, wenn aus einer erfindungsgemäß behandelten flüssigen Phase P darin enthaltenes Glyoxal und enthaltene Propionsäure kristallisiv abgetrennt werden, wobei sich das Glyoxal und die Propionsäure in der verbleibenden Mutterlauge und die Acrylsäure im Kristallinat anreichern, und von der Mutterlauge in wenigsten einen der Verfahrensschritte rückgeführt wird, mit Hilfe derer die erfindungsgemäß behandelte flüssige Phase P aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der  $C_3$ -Vorläuferverbindung erzeugt (hergestellt) wurde. Das kristallisative Abtrennverfahren kann dabei in entsprechender Weise durchgeführt werden, wie es in den Schriften DE-A 10 2008 041 573, DE-A 10 2008 040 799 und WO 2007/074044 sowie DE-A 102007029053 beschrieben ist.

**[0110]** Korrosionsuntersuchungen haben ergeben, dass für mit wenigstens einer das Element Cu enthaltenden chemischen Verbindung erfindungsgemäß inhibierte flüssige Phasen P der DIN Werkstoff 1.4571 ein geeigneter und in voll befriedigender Weise korrosionsbeständiger Apparatwerkstoff ist.

**[0111]** Damit umfasst die vorliegende Patentanmeldung insbesondere die nachfolgenden erfindungsgemäßen Ausführungsformen:

1. Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssigen Phase P wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer zugesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung das Kupfer in der Oxidationsstufe +2 aufweist.
3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung das Kupfer in der Oxidationsstufe +1 aufweist.
4. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 0,01 mol.-ppm bis 5 mol.-% oder 0,01 mol.-ppm bis 3 mol.-% an Cu zugesetzt enthält.
5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 0,05 bis 2 mol.-% an Cu zugesetzt enthält.
6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die dann enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 0,1 mol.-ppm bis 1 mol.-% an Cu zugesetzt enthält.
7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 1 mol.-ppm bis 5000 mol.-ppm an Cu zugesetzt enthält.
8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 3 mol.-ppm bis 3000 mol.-ppm an Cu zugesetzt enthält.

9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 5 mol.-ppm bis 1000 mol.-ppm an Cu zugesetzt enthält.
10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 20 mol.-ppm bis 500 mol.-ppm an Cu zugesetzt enthält.
11. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die dann enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 0,1 mol.-ppm bis 10 mol.-ppm an Cu zugesetzt enthält.
12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die der flüssigen Phase P zugesetzte wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in der flüssigen Phase P dispers verteilt und/oder in der flüssigen Phase P gelöst wird.
13. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylsäuregehalt der flüssigen Phase P wenigstens 20 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylsäuregehalt der flüssigen Phase P wenigstens 40 Gew.-% beträgt.
15. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylsäuregehalt der flüssigen Phase P wenigstens 60 Gew.-% beträgt.
16. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylsäuregehalt der flüssigen Phase P wenigstens 80 Gew.-% beträgt.
17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylsäuregehalt der flüssigen Phase P wenigstens 90 Gew.-% beträgt.
18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 1 Gew.-% Wasser enthält.
19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 5 Gew.-% Wasser enthält.
20. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\leq 29$  Gew.-% Wasser enthält.
21. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\leq 27$  Gew.-% Wasser enthält.
22. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\leq 25$  Gew.-% Wasser enthält.
23. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\leq 20$  Gew.-% Wasser enthält.
24. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\leq 10$  Gew.-% Wasser enthält.
25. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P  $\geq 0,1$  Gew.-% Wasser enthält.
26. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 10 Gew.-% eines hochsiedenden organischen Lösungsmittels enthält, dessen Siedepunkt bei einem Druck von  $10^5$  Pa wenigstens  $20^\circ\text{C}$  oberhalb des Siedepunktes von Acrylsäure beim selben Druck liegt.
27. Verfahren gemäß Ausführungsform 26, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 30 Gew.-% des hochsiedenden organischen Lösungsmittels enthält.
28. Verfahren gemäß Ausführungsform 26, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 60 Gew.-% des hochsiedenden organischen Lösungsmittels enthält.
29. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das hochsiedende organische Lösungsmittel wenigstens eines der Lösungsmittel Diphenylether, Diphenyl, Dimethylphthalat und Diethylphthalat umfasst.
30. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens eines der azeotropen Schlepptmittel Heptan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Toluol, Ethylbenzol, Octan, Chlorbenzol, Xylol, Methylisobutylketon und Isopropylacetat enthält.
31. Verfahren gemäß Ausführungsform 30, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 1 Gew.-% des wenigstens einen azeotropen Schlepptmittels enthält.
32. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, wenigstens 150 Gew.-ppm Glyoxal enthält.





60. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\geq 500$  Gew.-ppm Diacrylsäure enthält.
61. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\geq 600$  Gew.-ppm Diacrylsäure enthält.
62. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\geq 700$  Gew.-ppm Diacrylsäure enthält.
63. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\geq 800$  Gew.-ppm Diacrylsäure enthält.
64. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 63, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\leq 20$  Gew.-% Diacrylsäure enthält.
65. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 64, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\leq 10$  Gew.-% Diacrylsäure enthält.
66. Verfahren gemäß Ausführungsformen 64, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\leq 5$  Gew.-% Diacrylsäure enthält.
67. Verfahren gemäß Ausführungsformen 1 bis 66, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens eine weitere der Verbindungen Formaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Furfural-3, Furfural-2, Benzaldehyd, Propionaldehyd, Protoanemonin, Allylacrylat, Ameisensäure, Essigsäure, Maleinsäure, Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid enthält.
68. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 67, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer  $C_3$ -Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die  $C_3$ -Vorläuferverbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge der  $C_3$ -Vorläuferverbindung, eine molare Gesamtmenge an  $C_2$ -Verbindungen (an 2-C-Atome enthaltenden Verbindungen) von  $\geq 100$  mol.-ppm aufweist.
69. Verfahren gemäß Ausführungsform 68, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an  $C_2$ -Verbindungen  $\geq 150$  mol.-ppm beträgt.
70. Verfahren gemäß Ausführungsform 68, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an  $C_2$ -Verbindungen  $\geq 200$  mol.-ppm beträgt.
71. Verfahren gemäß Ausführungsform 68, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an  $C_2$ -Verbindungen  $\leq 30$  mol.-%, oder  $\leq 20$  mol.-%, oder  $\leq 10$  mol.-% beträgt.
72. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 71, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer  $C_3$ -Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die  $C_3$ -Vorläuferverbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge der  $C_3$ -Vorläuferverbindung, eine molare Gesamtmenge an Cyclopropan von  $\geq 10$  mol.-ppb aufweist.
73. Verfahren gemäß Ausführungsform 72, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an Cyclopropan  $\geq 50$  mol.-ppb beträgt.
74. Verfahren gemäß Ausführungsform 72, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an Cyclopropan  $\geq 1$  mol.-ppm beträgt.
75. Verfahren gemäß Ausführungsform 72, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an Cyclopropan  $\geq 10$  mol.-ppm beträgt.
76. Verfahren gemäß Ausführungsform 72, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Gesamtmenge an Cyclopropan  $\leq 3$  mol.-% beträgt.
77. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 76, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer  $C_3$ -Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die  $C_3$ -Vorläuferverbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene Gewichtsmenge der von n-Propan verschiedenen  $C_3$ -Vorläuferverbindung,  $\geq 0,05$  Gew.-% n-Propan enthält.
78. Verfahren gemäß Ausführungsform 77, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene Gewichtsmenge der von n-Propan verschiedenen  $C_3$ -Vorläuferverbindung,  $\geq 0,1$  Gew.-% n-Propan enthält.
79. Verfahren gemäß Ausführungsform 77, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene Gewichtsmenge der von n-Propan verschiedenen  $C_3$ -Vorläuferverbindung,  $\geq 0,3$  Gew.-% n-Propan enthält.
80. Verfahren gemäß Ausführungsform 77, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene Gewichtsmenge der von n-Propan verschiedenen  $C_3$ -Vorläuferverbindung,  $\geq 0,5$  Gew.-% n-Propan enthält.
81. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 80, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer  $C_3$ -Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die  $C_3$ -Vorläufer-

verbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bis zu 80 Vol.-%, oder bis zu 70 Vol.-%, oder bis zu 60 Vol.-% n-Propan enthält.

82. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 68 bis 81, dadurch gekennzeichnet, dass die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung Propylen, Acrolein oder n-Propan ist.

83. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer wenigstens eine chemische Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Kupfer(II)phenolat, Kupfer(II)acetylacetonat, Kupfer(II)gluconat, Kupfer(II)tratat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)formiat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(II)hydroxid, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)carbonat, Kupfer(II)naphtenat, Kupfer(II)acrylat, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)salicylat, Kupfer(II)sulfonat, Kupfer(II)propionat, Kupfer(II)octanat, Kupfer(II)salze der Carbamidsäure und ihrer N-substituierten Derivate, Kupfer(II)salze der Thiocarbamidsäure und ihrer N-substituierten Derivate, Kupfer(II)salze der Dithiocarbamidsäure und ihrer N-substituierten Derivate, CuCl, CuCN, CuJ, CuBr, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuCN und die Hydrate der genannten Verbindungen ist.

84. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer wenigstens eine chemische Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Kupfer(II)dimethyldithiocarbamat, Kupfer(II)diethyldithiocarbamat, Kupfer(II)-di-n-propyldithiocarbamat, Kupfer(II)-di-n-butyldithiocarbamat, Kupfer(II)-di-n-pentyldithiocarbamat, Kupfer(II)-di-n-hexyldithiocarbamat, Kupfer(II)-di-phenyldithiocarbamat, Methylethyldithiocarbamat des Cu(II), Methyl-n-propyldithiocarbamat des Cu(II), Methyl-n-butyldithiocarbamat des Cu(II), Methyl-n-phenyldithiocarbamat des Cu(II), Methyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), Methylphenyldithiocarbamat des Cu(II), Ethyl-n-propyldithiocarbamat des Cu(II), Ethyl-n-butyl-dithiocarbamat des Cu(II), Ethyl-n-pentyldithiocarbamat des Cu(II), Ethyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), Ethylphenyldithiocarbamat des Cu(II), n-Propyl-n-butyldithiocarbamat des Cu(II), n-Propyl-n-pentyldithiocarbamat des Cu(II), n-Propyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), n-Propylphenyldithiocarbamat des Cu(II), n-Butyl-n-pentyldithiocarbamat des Cu(II), n-Butyl-n-hexyl-dithiocarbamat des Cu(II), n-Butylphenyldithiocarbamat des Cu(II), n-Pentyl-n-hexyldithiocarbamat des Cu(II), n-Pentylphenyl-dithiocarbamat des Cu(II), n-Hexylphenyldithiocarbamat des Cu(II) sowie dem Bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat des Cu(II).

85. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer ein Salz ist.

86. Flüssige Phasen P, die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer aufweisen und nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 85 erhältlich sind.

87. Flüssige Phasen P, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure, wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal, wahlweise wenigstens 100 Gew.-ppm Diacrylsäure sowie wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer enthalten.

88. Flüssige Phasen P gemäß Ausführungsform 86 oder 87, die zusätzlich einen oder mehrere Inhibitoren aus der Gruppe bestehend aus den Nitroxyl-Radikalen, den Phenothiazinen, den phenolischen Verbindungen, molekularem Sauerstoff, den Cer(III)salzen, den Mangan(III)salzen, den p-Phenylendiaminen, dem Mehtylenblau und den organische Nitrosoverbindungen, enthalten.

89. Flüssige Phasen P gemäß einer der Ausführungsformen 86 bis 88 die, bezogen auf die Gewichtsmenge der in ihnen enthaltenen Gewichtsmenge Acrylsäure, zusätzlich 50 bis 1000 Gew.-ppm Phenothiazin enthalten.

#### Beispiele und Vergleichbeispiele

1. Herstellung von mit unterschiedlichen Polymerisationsinhibitoren versetzten flüssigen Phasen P sowie von unterschiedlich inhibierten flüssigen Vergleichsphasen.

**[0112]** Wie in der DE-A 10 2007 055 086 beschrieben frisch hergestellte Reinacrylsäure, die, bezogen auf ihr Gewicht, mit 200 Gew.-ppm Methoxyphenol (MEHQ) polymerisationsinhibiert war, wurde unter vermindertem Druck (1000 Pa) durch zweifaches, aufeinanderfolgend durchgeführtes Überdestillieren von MEHQ befreit.

**[0113]** Die Reinheit des so erzeugten Reinacrylsäuredestillats RD betrug > 99,8 Gew.-%, bei einem Aldehyd- und Ketongesamtgehalt < 5 Gew.-ppm, einem Diacrylsäuregehalt < 1 Gew.-ppm und einem Propionsäuregehalt von 190 Gew.-ppm.

**[0114]** Aus dem Reinacrylsäuredestillat RD wurde eine Teilmenge in identische Proben von 1 ml aufgeteilt.

**[0115]** Aus einer anderen Teilmenge wurden verschiedene Stammlösungen erzeugt, in welchen z. B. unterschiedliche Mengen unterschiedlicher Polymerisationsinhibitoren gelöst wurden. Aus einer weiteren Teilmenge

des Reinacrylsäuredestillats wurde eine mit Propionsäure (Reinheit > 99,5 Gew.-%) versetzte Stammlösung erzeugt.

**[0116]** In entsprechender Weise wurde eine Glyoxal enthaltende Stammlösung erzeugt. Die dazu verwendete Glyoxalquelle war eine wässrige Lösung der Fa. Aldrich, die gemäß Herstellerinformation 40 Gew.-% Glyoxal gelöst enthielt (gerechnet als monomeres Glyoxal). Mit der Herstellung dieser Stammlösung ging eine geringfügige Niederschlagsbildung einher, die vermutlich auf höhermolekulare, in der Reinacrylsäure RD schwerlösliche Polyglyoxale (bzw. Hydrate derselben) zurückzuführen war. Es wurde daher von der Niederschlagsbildung abfiltriert und nachfolgend wie in dieser Schrift beschrieben der Glyoxalgehalt des Filtrats bestimmt (60 g Reinacrylsäuredestillat RD wurden bei 25°C mit 1 g der 40 gew.-%igen wässrigen Glyoxallösung versetzt; anschließend wurde während 15 min bei 25°C gerührt; dann wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert).

**[0117]** Aus den Stammlösungen entnommene Probemengen wurden mit dem Reinacryldestillat RD in der jeweils erforderlichen Menge verdünnt und mit den Verdünnungen die verschiedenen 1 ml Proben wie gewünscht dotiert. Anschließend wurden die dotierten Proben durch Einfrieren konserviert. Einige Proben wurden bei 35°C sich selbst überlassen, um ihren Gehalt an Diacrylsäure zu erhöhen.

## 2. Untersuchung der Polymerisationsneigung der Proben der verschiedenen flüssigen Phasen.

**[0118]** Zur Untersuchung der Polymerisationsneigung der jeweiligen dotierten Probe wurde selbige wieder verflüssigt und jeweils ein HPLC-Vial (transparentes Gefäß mit 1,5 ml Füllvolumen) mit 0,5 ml der jeweiligen Probe unter Luft befüllt und anschließend mit einer Bördekkappe dicht verschlossen. Unmittelbar nach Fertigstellung wurden jeweils bis zu sechs wie beschrieben befüllte Vials in eine dafür angefertigte Halterung eingehängt und bei einer Temperatur von 120°C in einem Umlufttrockenschrank sich selbst überlassen, während die Halterung mit sechs Umdrehungen pro Minute rotierte, um eine vollständige Durchmischung in den Vials zu gewährleisten (sechsmal pro Minute kam der flüssige Inhalt des jeweiligen Vials mit der Bördekkappe in Berührung). Dann wurde die Zeit T bis zur vollständigen Polymerisation der jeweiligen Probe im zugehörigen Vial erfasst. Dazu wurden die Proben in den Vials im Trockenschrank mit Hilfe einer Videokamera (die maximale Filmlaufzeit war 720 Minuten) überwacht und der Videofilm nachträglich visuell ausgewertet.

**[0119]** Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt und die zugehörigen Werte für T arithmetisch gemittelt. Die resultierenden Mittelwerte  $\bar{T}$  (in Minuten) für die verschiedenen Proben, einschließlich ihrer zugehörigen relevanten Gehalte an von Acrylsäure verschiedenen Bestandteilen, sind nachfolgend aufgelistet (die Mengenangaben sind jeweils bezogen auf die in der jeweiligen Probe enthaltene Menge an Acrylsäure).

**[0120]** Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

PA	= Propionsäure	Mn(Ac) <sub>3</sub>	= Mn(III)acetat
DA	= Diacrylsäure	NiSO <sub>4</sub>	= Ni(II)sulfat
		Nadetc	= Natriumdiethyldithiocarbamat
Gly	= Glyoxal	CuGluc	= Cu(II)gluconat
PTZ	= Phenothiazin	CuTart	= Cu(II)tartratmorihydrat
Cu(Ac) <sub>2</sub>	= Cu(II)acetat	CuAcetyl	= Cu(II)Acetylacetonat
CuAc	= Cu(I)acetat	Cudetc	= Cu(II)-diethyldithiocarbamat
Ce(Ac) <sub>3</sub>	= Cer(III)acetat	Cudbtc	= Cu(II)-di-n-butylidithiocarbamat
Fe(Ac) <sub>2</sub>	= Fe(II)acetat	Cub(2he)dtc	= Cu(II)-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamat

Probe	T (min)
RD mit 190 Gew.-ppm PA	20
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 50 Gew.-ppm Gly	16
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm PTZ	162
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 5 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ	130
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 80 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ	99
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	70
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 5 Gew.-ppm Gly, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	80
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 80 Gew.-ppm Gly, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	105
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 200 Gew.-ppm Gly, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	142
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	> 720
RD mit 300 Gew.-ppm PA, 64 Gew.-ppm DA, 500 Gew.-ppm Gly, 1,52 mol.-ppm Cu(als Cudbtc)	> 720
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 3,97 mol.-ppm Cu (als Cu(Ac) <sub>2</sub> )	113
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 250 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,97 mol.-ppm Cu (als Cu(Ac) <sub>2</sub> )	270
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,97 mol.-ppm Cu (als Cu(Ac) <sub>2</sub> )	353
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,97 mol.-ppm Cu (als Cu(Ac) <sub>2</sub> )	161
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ	84
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 0,76 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	125
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 1,52 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	139
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,80 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	157
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 7,60 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	180
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 15,2 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	196
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 76 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	228
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 100 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 152 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	311
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ	61
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,42 mol.-ppm Cu (als Cudbtc)	440
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 18,9 Gew.-ppm Nadetc	50
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 1000 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 1,90 mol.-ppm Cu (als Cu(I)Ac)	335

Probe	$\bar{T}$ (min)
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 1000 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 1,90 mol.-ppm Cu (als CuGluc)	204
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 1000 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 1,70 mol.-ppm Cu (als CuAcetyl)	246
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 1000 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 1,50 mol.-ppm Cu (als CuTart)	179
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,70 mol.-ppm Cu (als Cub(2he)dtc)	439
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm NiSO <sub>4</sub>	142
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm NiSO <sub>4</sub>	38
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm NiSO <sub>4</sub>	15
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm Ce(Ac) <sub>3</sub>	> 720
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm Ce(Ac) <sub>3</sub>	161
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm Ce(Ac) <sub>3</sub>	33
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm Ce(Ac) <sub>3</sub>	125
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm Fe(Ac) <sub>2</sub>	36
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm Fe(Ac) <sub>2</sub>	10
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 10 Gew.-ppm PTZ, 10 Gew.-ppm Mn(Ac) <sub>3</sub>	> 720
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm Mn(Ac) <sub>3</sub>	265
RD mit 190 Gew.-ppm PA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm Mn(Ac) <sub>3</sub>	12
RD mit 625 Gew.-ppm PA, 119 Gew.-ppm DA, 500 Gew.-ppm Gly, 10 Gew.-ppm PTZ, 3,97 mol.-ppm Cu (als Cu(Ac) <sub>2</sub> )	490

Eine entsprechende Retardwirkung wie für Glyoxal im Beisein von Kupfer enthaltenden Verbindungen konnte in entsprechenden Dotierversuchen auch für Hydroxyacetone, Glycolaldehyd, Glycerinaldehyd, 1,3-Dihydroxyacetone und Glutaraldehyd nachgewiesen werden. 3-Hydroxybenzaldehyd verfügt bereits für sich eine Retardwirkung auf Acrylsäure. Salicylaldehyd und o-Phthalaldehyd, die ebenso wie 3-Hydroxybenzaldehyd Nebenprodukt einer heterogen katalysierten Partialoxidation von C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindungen zu Acrylsäure sein können, fördern hingegen die unerwünschte radikalische Polymerisation von Acrylsäure.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 02/055469 [0002]
- WO 03/078378 [0002]
- WO 2010/012586 [0003]
- US 5198578 A [0003]
- EP 1710227 A [0003]
- EP 1015410 A [0003, 0008]
- EP 1484303 A [0003]
- EP 1484308 A [0003]
- EP 1484309 A [0003]
- US 2004/0242826 A [0003]
- WO 2006/136336 [0003]
- DE 10028582 A [0003, 0005, 0010, 0015]
- WO 2007/074044 [0003, 0005, 0010, 0109]
- DE 10131297 A [0005]
- DE 102005052917 A [0005]
- EP 1388533 A [0008]
- EP 1388532 A [0008]
- DE 10235847 A [0008, 0008, 0008]
- EP 792867 A [0008]
- WO 98/01415 [0008]
- US 7332624 B2 [0008, 0040]
- US 6888025 B2 [0008]
- US 7109372 B2 [0008]
- EP 1015411 A [0008]
- WO 99/50219 [0008]
- WO 00/53560 [0008, 0008]
- WO 02/09839 [0008]
- WO 03/041832 [0008]
- DE 10223058 A [0008]
- DE 10243625 A [0008, 0008]
- DE 10336386 A [0008, 0008, 0067]
- EP 854129 A [0008]
- US 7319167 B2 [0008]
- US 4317926 A [0008]
- DE 19837520 A [0008]
- DE 19606877 A [0008, 0008]
- DE 190501325 A [0008]
- DE 10247240 A [0008]
- DE 19740253 A [0008]
- EP 695736 A [0008, 0108]
- EP 982287 A [0008, 0008]
- EP 1041062 A [0008]
- EP 117146 A [0008, 0103]
- DE 4308087 A [0008]
- DE 4335172 A [0008]
- DE 4436243 A [0008]
- DE 19924532 A [0008]
- DE 10332758 A [0008]
- DE 19924533 A [0008]
- EP 982289 A [0008]
- DE 10115277 A [0008]
- DE 19740252 A [0008]
- DE 19627847 A [0008]
- EP 920408 A [0008]
- EP 1068174 A [0008]
- EP 1066239 A [0008]
- EP 1066240 A [0008]
- WO 00/53561 [0008]
- DE 10053086 A [0008]
- EP 982288 A [0008]
- WO 2004/063138 [0008]
- WO 2008/090190 [0008, 0075]
- WO 2004/035514 [0008]
- WO 2007/074045 [0010, 0067]
- DE 102007029053 A [0010, 0109]
- WO 2010/074177 [0011]
- DE 102009027401 A [0012, 0019, 0034, 0066, 0067, 0075, 0086, 0087]
- DE 102008041573 A [0012, 0019, 0034, 0050, 0083, 0109]
- DE 102008040799 A [0012, 0019, 0034, 0050, 0109]
- EP 1298120 A [0012, 0040]
- EP 1396484 A [0012, 0022, 0022, 0023]
- EP 770592 A [0014, 0014]
- EP 765856 A [0021, 0085]
- DE 69701590 T2 [0021]
- JP 2001348359 A [0021, 0057]
- JP 11-35519 A [0024]
- DE 3521458 A [0024]
- WO 2004/018089 [0024]
- WO 01/92190 [0024]
- EP 253409 A [0039]
- DE 6961279 T2 [0056]
- DE 02449780 A [0067]
- DE 19627850 A [0067]
- DE 19810962 A [0067]
- DE 04308087 A [0067]
- EP 0722926 A [0067]
- DE 04436243 A [0067]
- WO 2006/002713 [0075]
- DE 102007004960 A [0075, 0086]
- WO 98/01414 [0076]
- WO 2005/035478 [0076, 0079]
- DE 1020088040799 A [0083]
- DE 19734171 A [0085, 0085, 0085]
- WO 2005/042459 [0100]
- WO 2005/047224 [0100]
- WO 2005/047226 [0100]
- EP 608838 A [0101]
- DE 19835247 A [0101]
- DE 10245585 A [0101]
- DE 10246119 A [0101]
- WO 2007/090991 [0102]

- WO 2006/114506 [0102, 0102]
- WO 2005/073160 [0102, 0102]
- WO 2006/092272 [0102]
- WO 076370 [0103]
- WO 01/96271 [0103]
- WO 03/011804 [0103]
- WO 01/96270 [0103]
- EP 778255 A [0108]
- US 2004/0242826 [0108]
- DE 102007055086 A [0112]

#### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Polymerisationsinhibierung von (Meth-) Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003” [0020]
- R. C. Lamb et. al, J. Am Chem. Soc. (85), 1963, pp. 3483–3486 [0079]
- „Polymerisationsinhibierung von (Meth-) Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003” [0079]
- „Polymerisationsinhibierung von (Meth-) Acrylaten, Dissertation von Dipl.-Ing. Holger Becker, Technische Universität Darmstadt, 2003” [0080]
- DIN Werkstoff 1.4571 [0110]



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Hemmung der unerwünschten radikalischen Polymerisation von in einer flüssigen Phase P befindlicher Acrylsäure, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure und wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass der flüssigen Phase P wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung das Kupfer in einer der Oxydationsstufen +2, +1 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass die flüssige Phase P, bezogen auf die darin enthaltene molare Menge an Acrylsäure, 0,01 mol.-ppm bis 5 mol.-% an Cu zugesetzt enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die der flüssigen Phase P zugesetzte wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer in der flüssigen Phase P dispers verteilt und/oder in der flüssigen Phase P gelöst wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P wenigstens 1 Gew.-% Wasser enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase P, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure,  $\geq 100$  Gew.-ppm Diacrylsäure enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung, eine molare Gesamtmenge an C<sub>2</sub>-Verbindungen von  $\geq 100$  mol.-ppm aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung enthaltende, Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge der C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung, eine molare Gesamtmenge an Cyclopropan von  $\geq 10$  mol.-ppb aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die in der flüssigen Phase P enthaltene Acrylsäure das Produkt einer heterogen katalysierten Partialoxidation einer C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung der Acrylsäure ist, bei dem das für die Partialoxidation eingesetzte, die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung enthaltende Reaktionsgasausgangsgemisch bis zu 80 Vol.-% n-Propan enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die C<sub>3</sub>-Vorläuferverbindung Propylen, Acrolein oder n-Propan ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer ein Salz ist.
12. Flüssige Phasen P, die wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer aufweisen und nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlich sind.
13. Flüssige Phasen P, deren Acrylsäuregehalt wenigstens 10 Gew.-% beträgt und die, bezogen auf das Gewicht der in ihr enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich wenigstens 100 Gew.-ppm Propionsäure, wenigstens 100 Gew.-ppm Glyoxal, wahlweise wenigstens 100 Gew.-ppm Diacrylsäure, sowie wenigstens eine chemische Verbindung des Elements Kupfer enthalten.
14. Flüssige Phasen P nach Anspruch 12 oder 13, die zusätzlich einen oder mehrere Inhibitoren aus der Gruppe bestehend aus Nitroxyl-Radikalen, den Phenothiazinen, den phenolischen Verbindungen, molekularem Sauerstoff, den Cer(III)salzen, den Mangan(III)salzen, den Phenylendiaminen, dem Methylenblau und den organischen Nitrosoverbindungen, enthalten.

15. Flüssige Phasen P, gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, die, bezogen auf die Gewichtsmenge der in ihnen enthaltenen Acrylsäure, zusätzlich 50 bis 1000 Gew.-ppm Phenothiazin enthalten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen