

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2019 (21.02.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/034577 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/54 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) C12P 7/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/071863

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2018 (13.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17186691.6 17. August 2017 (17.08.2017) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: LANG, Ortmund; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). BLASCHKE, Tim; Scheldela-
an 600, 2040 Antwerpen (BE). RATH, Christian; Carl-
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). SCHA-
F-RANKA, Michael; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Lud-
wigshafen (DE). HECHLER, Claus; Carl-Bosch-Strasse
38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING ACRYLIC ACID N-BUTYL ESTER OR ACRYLIC ACID ISOBUTYL
ESTER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE-N-BUTYLESTER ODER
ACRYLSÄURE-ISOBUTYLESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing an acrylic acid butyl ester $H_2C=CH-C(=O)OR$, with R = n-butyl or isobutyl, wherein aqueous 3-hydroxypropionic acid is reacted under dehydrating and esterifying conditions in the presence of the corresponding butanol R-OH in a reactor with a rectification column and the formed acrylic acid butyl ester, unreacted butanol and introduced and formed water are distilled off at the top as a ternary azeotrope, after separation into a liquid aqueous phase and a liquid organic phase the aqueous phase and the organic phase are each at least partially ejected, and the organic phase, containing the acrylic acid butyl ester and the butanol, is separated by distillation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylsäurebutylesters $H_2C=CH-C(=O)OR$, mit R = n-Butyl oder iso-Butyl, wobei man wässrige 3-Hydroxy-propionsäure unter dehydratisierenden und veresternden Bedingungen in Gegenwart des entsprechenden Butanols R-OH in einem Reaktor mit Rektifikationskolonne umsetzt und gebildeten Acrylsäurebutylester, unumgesetztes Butanol sowie eingesetztes und gebildetes Wasser als ternäres Azeotrop über Kopf abdestilliert, nach Scheidung in eine jeweils flüssige wässrige und organische Phase die wässrige und die organische Phase jeweils zumindest teilweise ausschleust und die organische Phase, enthaltend den Acrylsäurebutylester und das Butanol, destillativ auftrennt.



WO 2019/034577 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acrylsäure-n-butylester oder Acrylsäure-iso-butylester

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylsäurebutylesters $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, mit $\text{R} = \text{n-Butyl}$ oder iso-Butyl .

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurealkylestern aus 3-Hydroxy-propionsäure sind bekannt.
10 Prinzipiell kann 3-Hydroxy-propionsäure zunächst in einem ersten Schritt mit einem Alkohol verestert und dann in einem nachfolgenden Schritt der resultierende 3-Hydroxy-propionsäureester zum entsprechenden Acrylsäurealkylester dehydratisiert werden. Alternativ kann 3-Hydroxy-propionsäure auch zunächst in einem ersten Schritt dehydratisiert werden und dann in einem nachfolgenden Schritt die resultierende Acrylsäure mit einem Alkohol verestert
15 werden.

WO 03/082795 A2 (Cargill, Inc.) beschreibt in Beispiel 13 (Seite 14) eine Eintopf-Synthese von n-Butylacrylat ausgehend von wässriger 3-Hydroxypropionsäure und n-Butanol (Katalysator: H_2SO_4). Das Verfahren erfolgt in drei Schritten: zunächst wird das Wasser vollständig abdestil-
20 liert, dann wird in einer Destillationsapparatur n-Butanol abgetrennt und schließlich, nach Temperatur- und Druckerniedrigung, aus dem Rückstand das Produkt n-Butylacrylat abdestilliert. Die Ausbeute beträgt lediglich 37 %.

WO 2015/036218 A1 (BASF SE) beschreibt ein Verfahren zur Dehydratisierung von wässriger
25 3-Hydroxy-propionsäure zu Acrylsäure.

Die Veresterung von Acrylsäure mit einem Alkohol kann insbesondere nach den Verfahren gemäß DE 196 04 267 A1 (BASF AG) oder EP 765 859 A1 (BASF AG) erfolgen:
DE 196 04 267 A1 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylestern der
30 (Meth)acrylsäure wobei die Aufarbeitung in zwei miteinander verschalteten Rektifikationseinheiten erfolgt.

EP 765 859 A1 lehrt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acrylsäurealkylestern bei dem die Reaktionszone aus einer Kaskade von mindestens zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsbereichen besteht.
35

EP 1 182 189 B1 (Rohm and Haas Company) betrifft ein Verfahren zum fortlaufenden Wieder-
gewinnen von n-Butylacrylat aus einem Veresterungsreaktionsgemisch.

WO 2012/071158 A1 (Rohm and Haas Company) beschreibt ein spezielles Destillationsverfah-
40 ren für C_{1-4} -Alkyl(meth)acrylate, wobei der verdampfte Reaktorinhalt direkt in eine Kolonne geleitet wird.

Ein möglicher Weg zur Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure verläuft über Glukose durch Fermentation, wobei die Glukose aus nachwachsenden Rohstoffen wie zum Beispiel Mais ge-

wonnen wird. Die Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation wird beispielsweise in WO 2012/074818 A2 (Novozymes, Inc.) beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Überwindung von Nachteilen des
5 Stands der Technik, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester bereitzustellen. Das Herstellverfahren sollte zudem besonders einfach zu realisieren und durchzuführen und zudem besonders wirtschaftlich sein.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylsäurealkylesters
10 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, mit $\text{R} = \text{n-Butyl}$ oder iso-Butyl , gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man wässrige 3-Hydroxy-propionsäure unter dehydratisierenden und veresternden Bedingungen in Gegenwart des entsprechenden Butanols R-OH in einem Reaktor mit Rektifikationskolonne umsetzt und gebildeten Acrylsäurebutylester, unumgesetztes Butanol sowie eingesetzt
15 und gebildetes Wasser als ternäres Azeotrop über Kopf abdestilliert, nach Scheidung in eine jeweils flüssige wässrige und organische Phase die wässrige und die organische Phase jeweils zumindest teilweise ausschleust und die organische Phase, enthaltend den Acrylsäurebutylester und das Butanol, destillativ auftrennt.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren u.a. folgende
20 Vorteile erzielt werden:

Durch den Einsatz von 3-Hydroxy-propionsäure kann ein nahezu Acetat-freier Acrylsäurebutylester hergestellt werden. Unter ‚Acetat‘ ist hier n-Butyl- bzw. iso-Butylacetat [$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$] zu verstehen.

In den konventionellen Anlagen zur Herstellung von Acrylsäure (als Zwischenstufe für die anschließende Veresterung) muss die bei der Reaktion neben der gebildeten Acrylsäure ebenfalls
25 entstehende Essigsäure aufwendig abgetrennt werden, um eine Acetatbildung bei der anschließenden Veresterung mit dem Alkohol zu vermeiden.

Weiterhin wird in einer besonderen Ausgestaltung durch ein verbessertes Regelkonzept (s.u.) eine nochmals höhere Ausbeute an Acrylsäurebutylester bei niedrigerem Energieverbrauch und
30 nochmals verbesserter Qualität (insb. Reinheit) erzeugt.

Darüber hinaus werden in besonderen Ausgestaltungen weiter erhöhte Ausbeuten und/oder Produktreinheiten durch eine besondere Anfahrstrategie (s.u.) und/oder ein besonderes Stabilisierungskonzept (s.u.) erzielt.

35 In einer bevorzugten Verfahrensvariante handelt es sich bei der eingesetzten 3-Hydroxypropionsäure um biobasierte 3-Hydroxy-propionsäure.

Unter „biobasierter 3-Hydroxy-propionsäure“ ist eine solche zu verstehen, die ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wurde.

Weiter bevorzugt ist, dass die biobasierte 3-Hydroxy-propionsäure durch Fermentation, insb.
40 aus Glukose, Xylose, Arabinose, Sukrose, Fruktose, Cellulose, Glukose-Oligomere und/oder Glycerin durch Fermentation, besonders mit anschließender Reinigung, hergestellt wurde. Z.B. ist aus WO 2012/074818 A2 (Novozymes, Inc.) die Herstellung von biobasierter 3-Hydroxy-

propionsäure (kurz: Bio-3-Hydroxy-propionsäure, noch kürzer: Bio-HPS) aus Zuckern wie Glukose durch Fermentation und anschließender Reinigung bekannt.

Die so erzeugte wässrige Bio-3-Hydroxy-propionsäure enthält beispielsweise neben Wasser im Wesentlichen folgende Bestandteile:

5

35 bis 70 Gew.-% 3-Hydroxy-propionsäure.

0 bis 20 Gew.-% oligomere 3-Hydroxy-propionsäure,

0 bis 10 Gew.-% Acrylsäure,

0 bis 1 Gew.-% oligomere Acrylsäure

10

0,01 bis 0,1 Gew.-% Glykolsäure,

0,01 bis 0,1 Gew.-% 2-Hydroxy-propionsäure,

0,005 bis 0,05 Gew.-% Ameisensäure,

0 bis 0,15 Gew.-%, besonders 0,0 bis 0,05 Gew.-%, z.B. 0,005 bis 0,10 Gew.-%, Essigsäure,

15

0,005 bis 0,05 Gew.-% Bernsteinsäure,

0,005 bis 0,05 Gew.-% Fumarsäure,

0,0001 bis 0,01 Gew.-% Formaldehyd,

0,0001 bis 0,01 Gew.-% Acetaldehyd,

0,0001 bis 0,01 Gew.-% Methanol und

20

0,0001 bis 0,01 Gew.-% Ethanol.

Bevorzugt beträgt das molare Einsatzverhältnis von Butanol R-OH zu 3-Hydroxy-propionsäure ≥ 1 und liegt weiterhin bevorzugt unterhalb von 5. Besonders vorteilhaft ist ein molares Einsatzverhältnis von Butanol R-OH zu 3-Hydroxy-propionsäure im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1. Ganz

25

besonders bevorzugt ist ein molares Einsatzverhältnis im Bereich von 1,1 : 1 bis 1,8 : 1.

Die dehydratisierenden und gleichzeitig veresternden Bedingungen sind bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass eine katalytisch wirksame Menge einer Säure zugegen ist. Gemäß einer vorteilhaften Ausbildung der Erfindung beträgt der Gehalt an katalytisch wirksamer Säure im

30 Reaktor, bezogen auf das darin enthaltene Reaktionsgemisch, 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders 5 bis 15 Gew.-%, weiter besonders 7 bis 10 Gew.-%. Bevorzugte Säuren sind Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie organische Sulfonsäure. Untern den organischen Sulfonsäuren sind Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure und/oder p-Toluolsulfonsäure bevorzugt. Auch kann ein Gemisch aus organischer(organischen) Sulfonsäure(n) und Mineralsäure(n), z.B. Schwefelsäure, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist es,

35 als Veresterungs- und Dehydratisierungskatalysator(en) Schwefelsäure und/oder organische Sulfonsäure(n) einzusetzen.

40

Die Umsetzung der Reaktanden, also der Edukte 3-Hydroxy-propionsäure und Butanol R-OH, im Reaktor erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 170 °C, besonders im Bereich von 100 bis 155 °C, weiter besonders im Bereich von 120 bis 140 °C.

Die Verweilzeit der Reaktanden, also der Edukte 3-Hydroxy-propionsäure und Butanol R-OH, im Reaktor beträgt bevorzugt 1 bis 20, weiter bevorzugt 2 bis 8, Stunden. Unter der Verweilzeit versteht man die Zeit, welche die Sumpfabzugsmenge (4) in dem Flüssigkeitsvolumen des Reaktionsbehälters (1) verweilt.

5

Im einfachsten Fall ist die Rektifikationskolonne (6) direkt auf den Reaktionsbehälter (1) (Reaktionsbehälter = Reaktor) aufgesetzt, wobei in der Regel die aus dem Reaktionsbehälter aufsteigenden Brüden (5) zu den in die Rektifikationskolonne geführten Rücklaufmengen (13; 15) im Gegenstrom geführt werden.

10 Die direkt aufgesetzte Kolonne bietet den Vorteil, die im Reaktor (1) entstehenden Brüden (5) unmittelbar ohne zusätzliche Rohrleitungen in die Rektifikationskolonne (6) und die in der Kolonne ablaufende Flüssigkeit (7) direkt in den Reaktor (1) zu befördern.

Es ist jedoch auch eine getrennte Anordnung von Reaktionsbehälter (1) und Rektifikationskolonne (6) möglich, mit entsprechenden Rohrleitungen zur Zuführung der Brüden in die Kolonne sowie zum Ablauf der durch die Rektifikationskolonne strömenden Flüssigkeit in den Reaktionsbehälter. Auch solch eine Ausführungsform mit indirekt aufgesetzter Kolonne ist vom Begriff 'Reaktor mit Rektifikationskolonne' umfasst.

15

Die Rektifikationskolonne (6) ist von an sich bekannter Bauart und weist die üblichen Einbauten auf. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Unter den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, unter den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden.

20

Die Wirksamkeit derartiger Einbauten innerhalb der Rektifikationskolonne sollte bevorzugt wenigstens fünf theoretischen Stufen, z.B. im Bereich von 6 bis 40 theoretischen Stufen, entsprechen; besonders bevorzugt ist eine Trennleistung von 10 bis 30 theoretischen Stufen vorzusehen.

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Druck am Kopf der Rektifikationskolonne (6) bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5,0 bar, besonders im Bereich von 0,3 bis 3,0 bar, weiter besonders im Bereich von 0,5 bis 1,2 bar.

30

Bevorzugt erfolgt die Scheidung in eine wässrige und eine organische Phase mittels eines Phasenscheiders. In einem solchen Apparat können zwei nicht miteinander homogen mischbare Flüssigkeiten durch deren Dichteunterschied getrennt werden. Zumindest ein Teil der anfallenden wässrigen Phase, die neben Wasser auch noch Butanol R-OH und in Spuren ggf. weitere Komponenten enthält, wird ausgeschleust. Besonders bevorzugt werden 10 bis 80 Gew.-%, weiter besonders 20 bis 70 Gew.-%, der anfallenden wässrigen Phase ausgeschleust. Der Rest wird jeweils, bevorzugt in die Rektifikationskolonne (6), zurückgeführt.

35

Bevorzugt wird ein Teil der anfallenden organischen Phase ebenfalls, bevorzugt in die Rektifikationskolonne, zurückgeführt. Besonders werden 0 bis 80 Gew.-%, z.B. 1 bis 75 Gew.-%, weiter besonders 5 bis 50 Gew.-% der organischen Phase, bevorzugt in die Rektifikationskolonne,

40

zurückgeführt. Der andere Teil wird ausgeschleust, und einer destillativen Auftrennung zugeführt.

Die destillative Auftrennung der ausgeschleusten organischen Phase enthaltend den Acrylsäurebutylester und das Butanol (R-OH) erfolgt bevorzugt derart, dass in einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne das Butanol über Kopf abgetrennt wird (wie z.B. in EP 765 859 A1 (BASF AG) beschrieben). Vorzugsweise führt man das so abgetrennte Butanol in den Reaktor zurück (s.u.). Zweckmäßigerweise erfolgt die Rückführung kontinuierlich, mit oder ohne Zwischenbehälter.

Die resultierende Sumpfflüssigkeit dieser Rektifikationskolonne besteht im Wesentlichen aus dem Acrylsäurebutylester sowie geringen Mengen an Schwersiedern und eingesetztem Stabilisator (z.B. sog. Prozessstabilisator; z.B. insbesondere Phenothiazin (PTZ)).

In einer weiteren nachgeschalteten Rektifikationskolonne wird der Acrylsäurebutylester üblicherweise über Kopf abgetrennt. Bei der Kondensation wird bevorzugt ein Stabilisator (sog. Lagerstabilisator; z.B. insbesondere MeHQ) zugegeben. Die die schwerer siedenden Nebenprodukte enthaltende Sumpfflüssigkeit dieser Rektifikationskolonne wird zweckmäßigerweise bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt, vorzugsweise kontinuierlich, mit oder ohne Zwischenbehälter.

Eine besondere Ausführungsform (ebenfalls beschrieben in EP 765 859 A1 (BASF AG)) besteht darin, dass der Acrylsäurebutylester aus der Rektifikationskolonne zur Rückgewinnung von Butanol durch einen Seitenabzug nach Abscheidung eventuell mitgerissener Flüssigkeitströpfchen entnommen und zum Reinerster kondensiert wird. Bei der Kondensation wird diesem ein Stabilisator (der sog. Lagerstabilisator; z.B. insbesondere p-Methoxy-phenol (MeHQ)) zugegeben. In diesem Ausführungsfall wird der Sumpfaustrag der Butanol-Rektifikationskolonne (in der Hauptsache bestehend aus Acrylsäurebutylester) vorzugsweise zurück in den Reaktor geführt.

Das nach der Auftrennung erhaltene Butanol wird besonders vorteilhaft zumindest teilweise zur Umsetzung in den Reaktor zurückgeführt. Bevorzugt werden 5 bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, des Alkohols zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrylsäure-n-butylester, wobei man wässrige, besonders biobasierte, 3-Hydroxy-propionsäure in Gegenwart des Alkohols n-Butanol umsetzt, eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Acrylsäure-n-butylester mit insbesondere einer Reinheit von $\geq 99,0$ Gew.-%, weiter besonders $\geq 99,5$ Gew.-%, und einem Gehalt an n-Butylacetat von ≤ 1000 ppm, weiter besonders von ≤ 100 ppm, hergestellt werden. Insbesondere beträgt der Gehalt an Acrylsäure < 100 ppm, z.B. 5 bis 80 ppm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Acrylsäure-iso-butylester mit insbesondere einer Reinheit von $\geq 99,0$ Gew.-%, weiter besonders $\geq 99,5$ Gew.-%, und einem Gehalt an iso-

Butylacetat von ≤ 1000 ppm, weiter besonders von ≤ 100 ppm, hergestellt werden. Insbesondere beträgt der Gehalt an Acrylsäure < 100 ppm, z.B. 5 bis 80 ppm.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der gebildete Acrylsäurebutylester bevorzugt durch geeignete Polymerisationsinhibitoren stabilisiert, um eine ungewünschte Polymerisation zu vermeiden. D.h., das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Gegenwart wirksamer Mengen eines Stabilisators oder mehrerer Stabilisatoren durchgeführt. Als Stabilisatoren eignen sich prinzipiell alle Polymerisationsinhibitoren, die zur Stabilisierung von Acrylsäure und Acrylsäureestern in z.B. DE 10 2005 053 982 A1 (BASF AG) und DE 102 58 329 A1 (BASF AG) empfohlen werden.

- 10 Geeignete Stabilisatoren können beispielsweise N-Oxide (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, also Verbindungen, die wenigstens eine $>N-O$ -Gruppe aufweisen), wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (4HT) oder 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie p-Methoxyphenol, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol, 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol
- 15 oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und geradkettig oder verzweigt sein können, wie z.B. N,N'-Dimethyl-p-phenylendiamin oder N,N'-Diethyl-p-phenylendiamin,
- 20 Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Imine, wie z.B. Methylethylimin oder Methylenviolett, Sulfonamide, wie z.B. N-Methyl-4-toluolsulfonamid oder N-tert.-Butyl-4-toluolsulfonamid, Oxime, wie Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime, wie z.B. Diethylketoxim, Methylethylketoxim oder Salicyladoxim, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen wie z.B.
- 25 Diphenylsulfid oder Phenothiazin, Metallsalze, wie z.B. Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat, aber auch verschiedene Kupfersalze etwa Cu(II)dialkyldithiocarbamate wie z.B. das Cu(II)dibutyldithiocarbamat und auch Cu(II)oxinat (Oxin = 4-Hydroxychinolin), zudem Mangansalze wie z.B. das Mn(II)diacetat oder Gemische davon, sein.
- Bevorzugt erfolgt die Stabilisierung mit Phenothiazin (PTZ), p-Methoxyphenol (MeHQ), Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 2,6-tert.-Butyl-4-methylphenol oder Gemischen davon.
- 30 Ganz besonders bevorzugt wird Phenothiazin (PTZ) und/oder p-Methoxyphenol (MeHQ) und/oder 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (4HT) als Polymerisationsinhibitor verwendet.
- 35 Auch wenn die Inhibitoren als Reinsubstanz zugegeben werden können, ist es von Vorteil, den Inhibitor gelöst in einem Lösungsmittel als einfach und reproduzierbar zu dosierende Lösung zuzugeben, wobei grundsätzlich auch Inhibitormischungen in einer einzelnen Lösung möglich sind. Bevorzugt wird eine im Acrylatsyntheseverfahren bzw. dem Stoffgemisch in der Kolonne bereits vorhandene Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet. Besonders bevorzugt für die Wahl
- 40 als Lösungsmittel ist das Acrylatprodukt (also der Acrylsäurebutylester) selbst, Wasser oder einer der Syntheseeinsatzstoffe für das Acrylat (z.B. das Butanol R-OH).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft mit besonderen Maßnahmen zur Kontrolle bestimmter Parameter durchgeführt. Diese Prozesskontrolle erfolgt bevorzugt wie folgt:

Für die Produktion von spezifikationsgerechtem Acrylsäurebutylester, also einem Produkt mit hoher Reinheit, ist die Abtrennung von Acrylsäure vom Acrylsäurebutylester in der Rektifikationskolonne (6) von entscheidender Bedeutung.

Dabei hat sich als vorteilhaft erwiesen, ein definiertes Verhältnis zwischen dem organischen (13) und dem wässrigen Rücklauf (15) einzustellen. Dieses Rücklaufverhältnis der Ströme 13 zu 15 liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 – 1,0.

Weiterhin sollte das für den Umsatz ausschlaggebende Reaktionsvolumen im Sumpf (1) der Kolonne (oder eigenständigem Reaktionsbehälter bei indirekt aufgesetzter Kolonne) bevorzugt konstant oder nahezu konstant (± 10 Vol.%) gehalten werden. Dies lässt sich zu einem dadurch erreichen, dass bei konstantem oder nahezu konstantem (± 10 Vol.%) Flüssigkeitsstand im Reaktionsbehälter ein konstanter oder nahezu konstanter (± 10 Vol.%) Flüssigkeitsstrom (4) aus dem Reaktionsvolumen (1) ausgeschleust wird. Außerdem sollte bevorzugt die Sumpfabzugsmenge (4) in einem bestimmten Verhältnis zum Zulauf (3) stehen, bevorzugt in einem Verhältnis der Ströme 4 zu 3 im Bereich von 0,01 – 0,30.

Eine zweite Maßnahme ist eine Qualitätskontrolle bezüglich des Acrylsäuregehaltes im organischen Destillat (14). Da das Flüssigkeitsvolumen in dem Reaktionsraum (1) stark auf die wässrige Rücklaufmenge (15) reagiert, wird der Flüssigkeitsstand im Reaktor (1) bevorzugt mittels der Rücklaufmenge (= Rückführmenge) der wässrigen Phase (15) geregelt. Der wässrige Rücklauf gewährleistet, dass die Schwersieder n- bzw. iso-Butylacrylat und das entsprechende Butanol (R-OH) aufgrund der Bildung eines Leichtsiederazeotrops abdestilliert werden können. Der organische Rücklauf gewährleistet, dass die Konzentration der im Reaktor (1) entstandenen Acrylsäure unter der Konzentration von insbesondere 100 ppm bleibt.

Durch die Steuerung der Menge des organischen Rücklaufs (13) können mehrere Effekte kombiniert werden: Reinigen durch Destillieren, Erhöhung der Verweilzeit im Reaktionsraum, Erhöhung der Konzentration an Butanol (R-OH) im Reaktionsraum (1).

Diese Regelstrategie führt zu einem besonders stabilen Betrieb im Reaktionsbehälter (1) und in der Rektifikationskolonne (6).

In einer bevorzugten Ausführungsform (vgl. Figur 2) ist im erfindungsgemäßen Verfahren in der Rektifikationskolonne (6) mindestens ein Stabilisator (Stabilisator 1) zugegen, der sich in wirksamen Anteilen sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase löst. Besonders wird ein solcher Stabilisator, wie insbesondere 4HT, oberhalb der obersten theoretischen Trennstufe der Kolonne (6) zugegeben (17). Dadurch ist die gesamte Rektifikationskolonne (6) mit dem Stabilisator stabilisiert.

Weiterhin (vgl. Figur 2) wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mindestens ein Stabilisator, der sich in wirksamen Anteilen sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase löst, in den Phasenscheider (12), der das Kondensat (11) auffängt, (18) und/oder in die Leitung eines Quenchkreislaufs (19) und/oder am Kopf des Kondensators (9) zugegeben. Dieser Stabilisator gleicht bevorzugt dem Stabilisator 1 (insb. 4HT). Der bevorzugt eingerichtete Quenchkreislauf (d.h. der flüssige Rückführstrom eines Teils des Kondensats, z.B. 10 bis 50

Gewichtshundertstel des Kondensats, in den Kondensator (9)) hat die Funktion, dass die natürlicherweise stabilisatorfreien Brüden (8) beim Kondensieren im Kondensator (9) besonders ausreichend stabilisiert sind. In der jeweiligen Phase in Lösung befindliche wirksame Stabilisatormengen liegen insgesamt besonders bei ≥ 10 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 10 bis 1000

5 Gew.-ppm. Wenn sich ein betreffend eingesetzter Stabilisator in der jeweiligen flüssigen Phase nicht vollständig löst, ist er entsprechend suspendiert zugegen. Bei Vorhandensein eines Stabilisators als Suspension in der oder den flüssigen Phasen kann dieser à priori kaum oder nicht wirksame partikuläre Stabilisatoranteil durch seine Wirkung als Stabilisator-Depot Vorteile bieten, da z.B. im Falle des chemischen Abbaus von gelöstem Stabilisator, wodurch dessen Wirksamkeit verschlechtert wird, weiterer, dann frisch wirksamer Stabilisator aus dem suspendierten Anteil zusätzlich in Lösung geht, was bei geeignet innigem Kontakt der flüssigen Phasen auch phasen-übergreifend eintreten kann und über die Grössenverteilung der Partikel beeinflussbar ist. Die Stabilisatoren können jeweils insbesondere als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, besonders wie oben aufgeführt, z.B. dem im Verfahren verwendeten Alkohol, Wasser, 10 dem entsprechenden Acrylsäurebutylester, z.B. jeweils als 1 – 5 Gew.-%ige Lösung, eingesetzt werden (z.B. über die Leitungen 17 bzw. 18, Figur 2).

In den Reaktionsbehälter (1) wird vorteilhaft ein Stabilisator 2 (20), insbesondere PTZ, der für höhere Temperaturen geeignet ist, und ein Stabilisator 3 (20) (insbesondere MeHQ) der aufgrund seines höheren Dampfdruckes auch noch den Übergangsbereich zwischen Reaktionsraum und Kolonnenunterteil stabilisiert, zugegeben.

20 Die Stabilisatoren 2 und 3 können jeweils insbesondere als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, besonders wie oben aufgeführt, z.B. dem im Verfahren entsprechend gebildeten Acrylsäurebutylester oder in den verwendeten Edukten 3HPA oder Butanol (R-OH) eingesetzt werden (z.B. über die Leitung 20, Figur 2).

25 Vorteilhaft wird im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt. Besonders geeignet sind hierzu Luft/Stickstoff-Gemische, z.B. mit einem Sauerstoffgehalt von 4 bis 9 Vol.-%.

Wird ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt, so wird dies vorzugsweise am unteren Ende des Verdampfers (2) oder am unteren Ende des Reaktionsraumes 30 (1) zugeführt (vgl. 21 in Figur 2).

Das Anfahren des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassend die Umsetzung im Reaktionsbehälter (1) und die Destillation in der Kolonne (6) kann problembehaftet sein, da insbesondere Änderungen der Rücklaufmengen der beiden Ströme 13 und 15 sich stark unterschiedlich auf 35 das Gesamtsystem auswirken.

Änderungen der Menge des wässrigen Rücklaufs (15) wirken sich relativ schnell auf die gebildete Dampfmenge und Änderungen der Menge des organischen Rücklaufs (13) wirken sich relativ langsam auf die Acrylsäurekonzentration im Kopf der Kolonne aus. Aber beide Rücklaufmengen sind nicht unabhängig voneinander. Erfindungsgemäß wurde erkannt: Wenn die 40 genauen Rücklaufmengen nicht gut aufeinander abgestimmt sind, dann kann die Verdampfung zum Erliegen kommen, oder die Kolonne (6) kommt aufgrund zu hoher Dampfmenge zum Flu-

ten. Es ist dann sehr schwierig, das System wieder in den normalen Betriebszustand zu bekommen.

Vorteilhaft wird daher zum Anfahren der Behälter 1 (der Reaktor) zunächst mit entsprechender Menge eines entsprechenden Reaktionsgemisches enthaltend den Acrylsäurebutylester, insbesondere Sumpfprodukt aus einer vorhergehenden Produktionskampagne, oder des entsprechenden Acrylsäurebutylesters befüllt. Dann wird der Sumpf auf Betriebstemperatur (Umsetzungstemperatur) erhitzt und die Zuläufe aus 3HPA, Butanol und Katalysator in Betrieb genommen.

10

Alle Druckangaben beziehen sich auf den Absolutdruck.

Alle ppm-Angaben beziehen sich auf das Gewicht.

15 Beispiele

Beispiel 1a

Figur 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren bis zur Gewinnung des Gemisches enthaltend den Acrylsäurealkylester und den Alkohol.

Die Figur 1 zeigt einen Reaktionsbehälter 1 (= Reaktor), eine Rektifikationskolonne 6 mit trennwirksamen Einbauten. Über eine Zuführungsleitung 3 wird ein Gemisch aus wässriger 3-Hydroxy-propionsäure (3HPA), und Butanol (R-OH) sowie p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator zugeführt. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird vom Kopf des Reaktors 1 über eine Leitung 5 einer Rektifikationskolonne 6 zugeführt. Die am unteren Teil des Reaktors 1 vorgesehene Leitung 4 dient der Entsorgung verbliebener Rückstände.

Das aus der Reaktionszone kontinuierlich in die Rektifikationskolonne 6 strömende Dampfgemisch wird dort rektifiziert, und das vom Kopf dieser Rektifikationskolonne 6 über die Leitung 8 abströmend, den zu bildenden Zielester enthaltende wässrige Azeotrop, das überwiegend aus Acrylat, Alkohol und Wasser besteht, wird einem Kondensator 9, der gegebenenfalls durch einen Nachkühler ergänzt wird, zugeführt und darin teilweise kondensiert. Der nicht kondensierte Anteil aus dem Kondensator 9 enthält die niedersiedenden Verunreinigungen und wird dampfförmig als Strom 10 abgezogen.

Das Kondensat strömt über eine Leitung 11 in einen Flüssig-Flüssig-Phasenscheider 12. Dort scheidet sich das Azeotrop in eine wässrige und in eine organische Phase. Die wässrige Phase, die hauptsächlich aus Wasser und etwas Alkohol und Acrylat besteht, wird teilweise über die Leitung 15 dem Kopf der Rektifikationskolonne 6 zugeführt, um die rektifikatorische Trennung wie auch die Azeotropbildung der dort aufsteigenden Dämpfe zu bewirken. Ein weiterer Teil wird über Leitung 16 zur Abstrippung von Alkohol entnommen. Aus dem Abscheider 12 wird organischer Rücklauf über die Leitung 13 in den Kopf der Rektifikationskolonne 6 eingeführt, um die Acrylsäure zurückzudrängen.

Am unteren Kolonnenende wird die Flüssigkeit 7 in einem Verdampfer 2 teilweise verdampft und über die Rohrleitung 5 in die Kolonne zurückgeführt. Ein Teilstrom 4, der die höhersiedenden Verunreinigungen enthält, wird abgezogen. Der Verdampfer 2 kann als beheizbarer Behälter, als Naturumlaufverdampfer oder als Zwangsumlaufverdampfer ausgebildet sein, im letzteren Fall ist zusätzlich eine Umlaufpumpe für den Flüssigkeitsstrom 4 erforderlich. Besonders vorteilhaft hinsichtlich der Vermeidung unerwünschter Polymerisationsreaktionen ist ein Zwangsumlaufentspannungsverdampfer einzusetzen, da mit dieser Bauart keine Verdampfung an den beheizten Flächen stattfindet.

10

Beispiel 1b

Die Fahrweise wird anhand der Daten aus einer thermodynamischen Simulation einer Gesamtanlage zur Herstellung von Butylacrylat dargestellt.

15 Die thermodynamische Simulation des Prozesses wurde mit der Software Aspen Plus® (kurz: Aspen) durchgeführt. Aspen ist eine umfangreiche Simulationssoftware, die zur Modellierung, Simulation und Optimierung chemischer Verfahren und Anlagen in der Industrie eingesetzt wird. Aspen verfügt über umfangreiche Modell-Datenbanken zur Modellierung der Basisoperationen sowie über Stoffdatenbanken für die Stoffeigenschaften vieler verschiedener Substanzen. Die
20 Eigenschaften von Mischungen werden von Aspen mit Hilfe von unterschiedlichen thermodynamischen Modellen aus den Stoffdaten der reinen Substanzen berechnet.

Die thermodynamische Simulation der Gesamtanlage führte zu folgenden Ergebnissen:

Über eine Zuführungsleitung 3 wird folgendes Gemisch dem Reaktor 1 zugeführt:

25 wässrige 3-Hydroxy-propionsäure (3HPA): 1000 g/h

n-Butanol: 953 g/h

p-Toluolsulfonsäure: 4 g/h

Über eine Zuführungsleitung 20 wird folgendes Gemisch dem Reaktor 1 zugeführt:

30 n-Butanol: 9,8 g/h

MeHQ: 0,1 g/h

PTZ: 0,1 g/h

Über eine Zuführungsleitung 21 wird ein Sauerstoff-haltiges Gas dem Reaktor 1 zugeführt:

35 Stickstoff: 9,5 l/h

Sauerstoff: 0,5 l/h

Die wässrige 3-Hydroxy-propionsäure hat folgende Zusammensetzung:

40 Wasser: 20 Gew.-%

3-Hydroxy-propionsäure: 80 Gew.-%

Essigsäure: < 0,01 Gew.-%

Über eine Zuführungsleitung 18 wird folgendes Gemisch dem Phasenscheider 12 zugeführt:

Wasser:	9,9 g/h
4HT:	0,1 g/h

5

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 150 °C, einem Druck von 1 bar und einer Verweilzeit von 2 h durchgeführt.

10 Aus dem Flüssig-Flüssig-Phasenscheider 12 werden 217 g/h der organischen Phase als Rücklauf über die Leitung 13 zur Kolonne 6 zurückgefahren und 1444 g/h über die Leitung 14 als organisches Destillat abgezogen.

Die organische Phase hat folgende Zusammensetzung:

Wasser:	7 Gew.-%
n-Butanol:	23 Gew.-%
15 n-Butylacrylat:	70 Gew.-%
Acrylsäure:	< 0,01 Gew.-%
n-Butylacetat:	< 0,01 Gew.-%
4HT:	< 0,01 Gew.-%

20 Aus dem Flüssig-Flüssig-Phasenscheider 12 werden 425 g/h der wässrigen Phase als Rücklauf über die Leitung 15 zur Kolonne 6 zurückgefahren und 425 g/h über die Leitung 16 als wässriges Destillat abgezogen.

Die wässrige Phase hat folgende Zusammensetzung:

Wasser:	95 Gew.-%
25 n-Butanol:	3 Gew.-%
n-Butylacrylat:	2 Gew.-%
Acrylsäure:	< 0,01 Gew.-%
n-Butylacetat:	< 0,01 Gew.-%
4HT:	< 0,01 Gew.-%

30

Am unteren Teil des Reaktors wird über die Leitung 4 108 g/h als flüssiger Rückstand abgezogen.

Der Rückstand hat folgende Zusammensetzung:

35 Wasser:	1 Gew.-%
n-Butanol:	3 Gew.-%
n-Butylacrylat:	16 Gew.-%
Acrylsäure:	3 Gew.-%
n-Butylacetat:	< 0,01 Gew.-%
40 Schwersieder:	77 Gew.-%
MeHQ:	< 0,1 Gew.-%
PTZ:	< 0,1 Gew.-%

4HT: < 0,01 Gew.-%

Die organische Phase kann dann nach den bekannten Verfahrensschritten (insbesondere gemäß EP 765 859 A1 (BASF AG), vgl. oben Seite 8) zum Reinprodukt n-Butylacrylat aufgearbeitet werden.

Das Reinprodukt hat folgende Zusammensetzung:

Wasser: < 0,01 Gew.-%

n-Butanol: < 0,01 Gew.-%

n-Butylacrylat: > 99,5 Gew.-%

Acrylsäure: < 0,01 Gew.-%

n-Butylacetat: < 0,01 Gew.-%

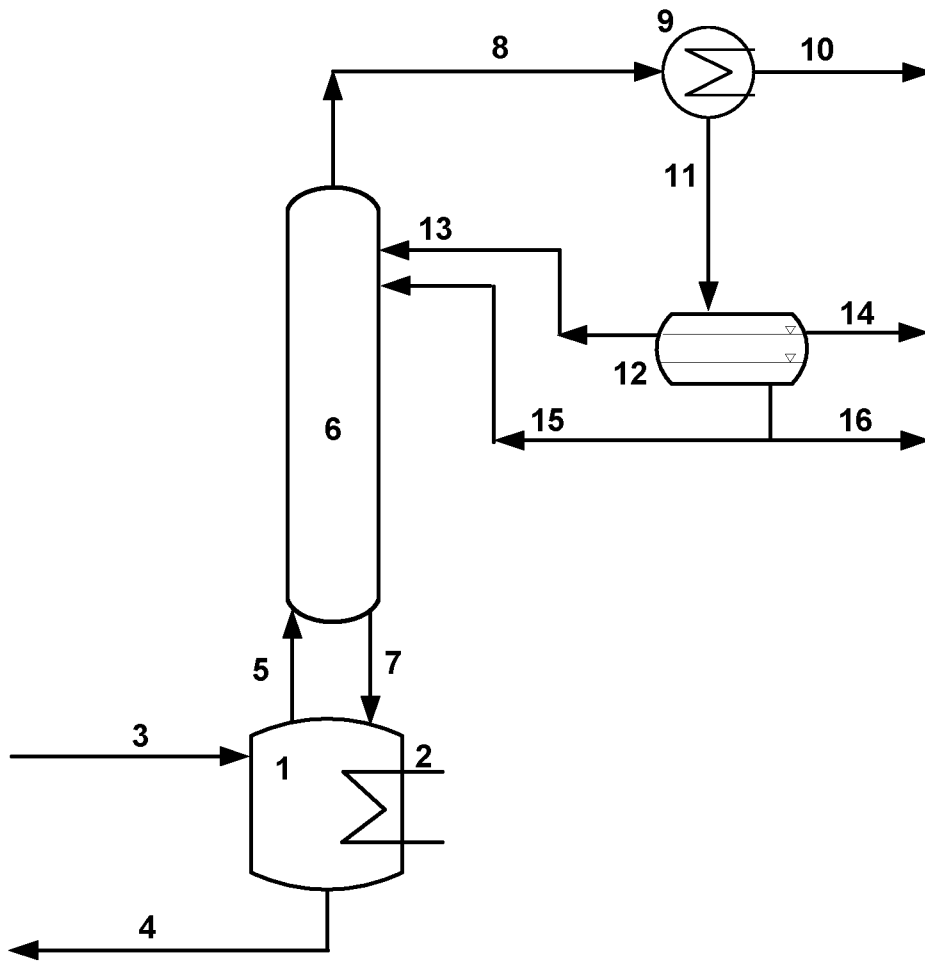
Das Beispiel belegt beispielhaft die vorteilhaften Eigenschaften bezüglich des geringen n-Butylacetatgehaltes im Reinprodukt.

Patentansprüche

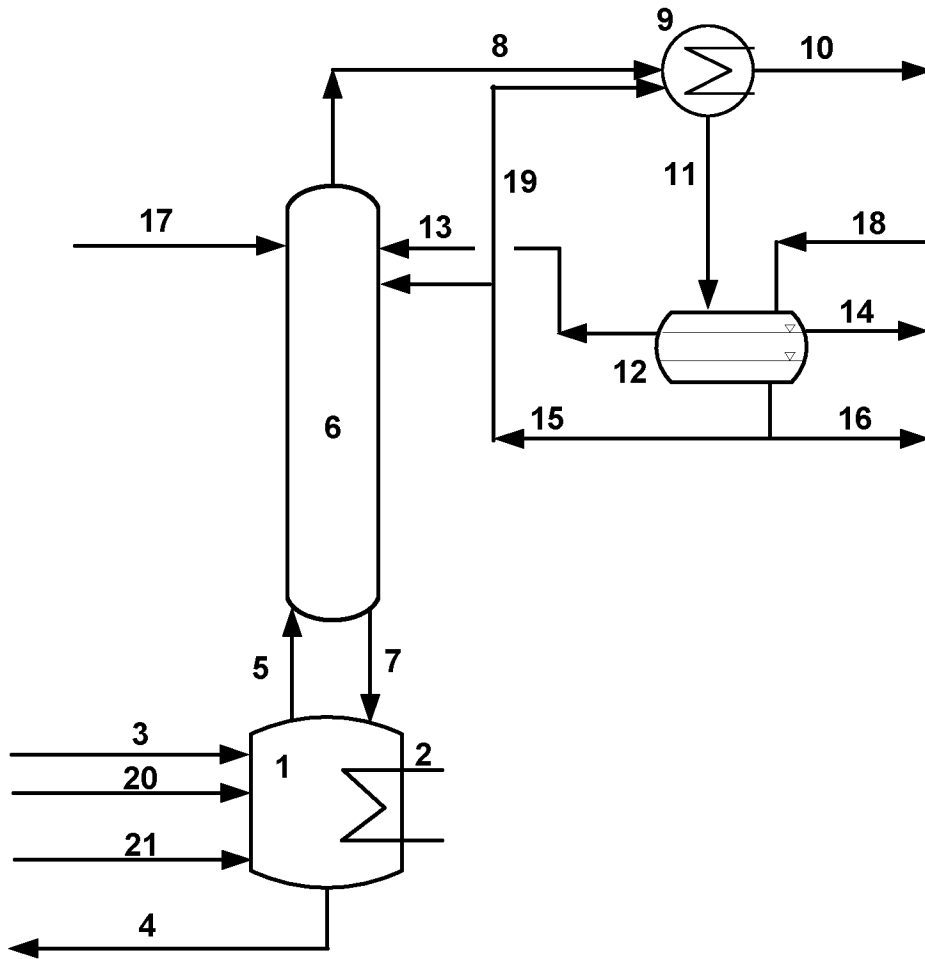
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylsäurebutylesters $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, mit $\text{R} = \text{n-Butyl}$ oder iso-Butyl , dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige 3-Hydroxy-propionsäure unter dehydratisierenden und veresternden Bedingungen in Gegenwart des entsprechenden Butanols R-OH in einem Reaktor mit Rektifikationskolonne umsetzt und gebildeten Acrylsäurebutylester, unumgesetztes Butanol sowie eingesetztes und gebildetes Wasser als ternäres Azeotrop über Kopf abdestilliert, nach Scheidung in eine jeweils flüssige wässrige und organische Phase die wässrige und die organische Phase jeweils zumindest teilweise ausschleust und die organische Phase, enthaltend den Acrylsäurebutylester und das Butanol, destillativ auftrennt.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der eingesetzten 3-Hydroxy-propionsäure um biobasierte 3-Hydroxy-propionsäure handelt.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die biobasierte 3-Hydroxy-propionsäure durch Fermentation hergestellt wurde.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Einsatzverhältnis von Butanol R-OH zu 3-Hydroxy-propionsäure ≥ 1 beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die dehydratisierenden und veresternden Bedingungen dadurch gekennzeichnet sind, dass eine katalytisch wirksame Menge einer Säure zugegen ist.
6. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um Schwefelsäure und/oder eine organische Sulfonsäure handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 170 °C erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor im Bereich von 1 bis 20 Stunden liegt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Rektifikationskolonne ≥ 5 theoretische Stufen aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck am Kopf der Rektifikationskolonne im Bereich von 0,2 bis 5,0 bar (absolut) liegt.

- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die destillative Auftrennung der organischen Phase, enthaltend den Acrylsäurebutylester und das Butanol, derart erfolgt, dass in einer Rektifikationskolonne das Butanol abdestilliert und aus der resultierenden Sumpfflüssigkeit in einer weiteren Rektifikationskolonne der Acrylsäurebutylester abdestilliert wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Auftrennung erhaltene Butanol zumindest teilweise zur Umsetzung in den Reaktor zurückgeführt wird.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Acrylsäure-n-butylester, wobei man 3-Hydroxy-propionsäure in Gegenwart von n-Butanol umsetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Acrylsäure-iso-butylester, wobei man 3-Hydroxy-propionsäure in Gegenwart von iso-Butanol umsetzt.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 13 zur Herstellung von Acrylsäure-n-butylester mit einer Reinheit $\geq 99,0$ Gew.-% und einem Gehalt an n-Butylacetat von ≤ 1000 Gew.-ppm.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 14 zur Herstellung von Acrylsäure-iso-butylester mit einer Reinheit $\geq 99,0$ Gew.-% und einem Gehalt an iso-Butylacetat von ≤ 1000 Gew.-ppm.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart wirksamer Mengen eines Stabilisators oder mehrerer Stabilisatoren durchführt.
- 30 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkeitsstand im Reaktor mittels der Rücklaufmenge der wässrigen Phase geregelt wird.
- 35 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zum Anfahren des Verfahrens der entsprechende Acrylsäurebutylester oder ein entsprechendes Reaktionsgemisch enthaltend den Acrylsäurebutylester im Reaktor vorgelegt wird.
- 40 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl in der Rektifikationskolonne als auch in der nach der Abdestillation resultierenden organischen Phase jeweils mindestens ein Stabilisator zugegen ist, der sich in wirksamen Anteilen sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase löst.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/071863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 67/54</i> (2006.01)i; <i>C07C 67/08</i> (2006.01)i; <i>C07C 69/54</i> (2006.01)i; <i>C12P 7/42</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; C12P Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03082795 A2 (CARGILL) 09 October 2003 (2003-10-09) cited in the application example 13	1-20
A	WO 2012071158 A1 (ROHM & HAAS) 31 May 2012 (2012-05-31) claim 1; example 1	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 October 2018		Date of mailing of the international search report 23 October 2018
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer English, Russell Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/071863

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	03082795	A2	09 October 2003	AU	2003223346	A1	13 October 2003
				BR	0308681	A	01 February 2005
				CA	2480152	A1	09 October 2003
				CN	1642897	A	20 July 2005
				CN	1781897	A	07 June 2006
				CN	1789230	A	21 June 2006
				CN	1800135	A	12 July 2006
				EP	1487775	A2	22 December 2004
				JP	6092935	B2	08 March 2017
				JP	6224570	B2	01 November 2017
				JP	2005521718	A	21 July 2005
				JP	2010006819	A	14 January 2010
				JP	2013209378	A	10 October 2013
				JP	2015083568	A	30 April 2015
				JP	2015187129	A	29 October 2015
				US	2005221457	A1	06 October 2005
				US	2009298144	A1	03 December 2009
				US	2013150616	A1	13 June 2013
				US	2014364643	A1	11 December 2014
				WO	03082795	A2	09 October 2003
WO	2012071158	A1	31 May 2012	BR	112013012674	A2	13 September 2016
				CN	103221379	A	24 July 2013
				EP	2643288	A1	02 October 2013
				JP	6030564	B2	24 November 2016
				JP	2014506235	A	13 March 2014
				KR	20140003445	A	09 January 2014
				SG	190284	A1	28 June 2013
				TW	201229029	A	16 July 2012
				US	2013245309	A1	19 September 2013
				WO	2012071158	A1	31 May 2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C67/54 C07C67/08 C07C69/54 C12P7/42
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C C12P

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/082795 A2 (CARGILL) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 13	1-20
A	WO 2012/071158 A1 (ROHM & HAAS) 31. Mai 2012 (2012-05-31) Anspruch 1; Beispiel 1	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, Russell

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/071863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03082795	A2	09-10-2003	
		AU 2003223346 A1	13-10-2003
		BR 0308681 A	01-02-2005
		CA 2480152 A1	09-10-2003
		CN 1642897 A	20-07-2005
		CN 1781897 A	07-06-2006
		CN 1789230 A	21-06-2006
		CN 1800135 A	12-07-2006
		EP 1487775 A2	22-12-2004
		JP 6092935 B2	08-03-2017
		JP 6224570 B2	01-11-2017
		JP 2005521718 A	21-07-2005
		JP 2010006819 A	14-01-2010
		JP 2013209378 A	10-10-2013
		JP 2015083568 A	30-04-2015
		JP 2015187129 A	29-10-2015
		US 2005221457 A1	06-10-2005
		US 2009298144 A1	03-12-2009
		US 2013150616 A1	13-06-2013
		US 2014364643 A1	11-12-2014
		WO 03082795 A2	09-10-2003

WO 2012071158	A1	31-05-2012	
		BR 112013012674 A2	13-09-2016
		CN 103221379 A	24-07-2013
		EP 2643288 A1	02-10-2013
		JP 6030564 B2	24-11-2016
		JP 2014506235 A	13-03-2014
		KR 20140003445 A	09-01-2014
		SG 190284 A1	28-06-2013
		TW 201229029 A	16-07-2012
		US 2013245309 A1	19-09-2013
		WO 2012071158 A1	31-05-2012
