

(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

13. Oktober 2016 (13.10.2016)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

**WO 2016/162175 AI**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C12P 7/40* (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)  
*C12P 7/42* (2006.01) *C07C 51/42* (2006.01)  
*C07C 51/377* (2006.01) *C07C 51/487* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/055465

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. März 2016 (14.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15 162598.5 7. April 2015 (07.04.2015) EP

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

(72) Erfinder: **BLASCHKE, Tim**; Kopenhagener Strasse 18,  
70173 Stuttgart (DE). **LANG, Ortmund**; Auf Dungen 17,  
66909 Quirnbach (DE). **KOCH, Stefan**; Im Borner Grund  
97, 55127 Mainz (DE). **HARTMANN, Marco**; Vogelring  
32, 76751 Jockgrim (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; Zrx-c6, 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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
V)



**WO 2016/162175 AI**

(54) Title: METHOD FOR THE DEHYDRATION OF 3-HYDROXYPROPANOIC ACID TO FORM ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 3-HYDROXYPROPIONSÄURE ZU ACRYLSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the dehydration of aqueous 3-hydroxypropanoic acid to form acrylic acid. Said 3-hydroxypropanoic acid is produced by fermentation, the 3-hydroxypropanoic acid is separated from the fermentation broth, the content of aldehydes in the aqueous 3-hydroxypropanoic acid is reduced to below 0.02 wt.%, the dehydration is carried out in the liquid phase and aqueous acrylic acid is continually stripped from the liquid phase.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dehydratisierung von wässriger 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure, wobei die 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation erzeugt wird, die 3-Hydroxypropionsäure aus der Fermentationsbrühe abgetrennt wird, der Gehalt an Aldehyden in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure unter 0,02 Gew.-% gesenkt wird, die Dehydratisierung in flüssiger Phase durchgeführt wird und wässrige Acrylsäure kontinuierlich aus der flüssigen Phase abdestilliert wird.

## Verfahren zur Dehydratisierung von 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dehydratisierung von wässriger 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure, wobei die 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation erzeugt wird, die 3-Hydroxypropionsäure aus der Fermentationsbrühe abgetrennt wird, der Gehalt an Aldehyden in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure unter 0,02 Gew.-% gesenkt wird, die Dehydratisierung in flüssiger Phase durchgeführt wird und wässrige Acrylsäure kontinuierlich aus der flüssigen Phase abdestilliert wird.

10

Acrylsäure ist wegen ihrer sehr reaktiven Doppelbindung sowie ihrer Carbonsäure-Gruppe ein wertvolles Monomer zur Herstellung von Polymeren, z.B. wasserabsorbierende Polymerpartikel, Bindemittel für wässrige Dispersionsfarben und in wässrigem Lösungsmittel dispergierte Klebstoffe.

15

Wasserabsorbierende Polymerpartikel werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden auch als Superabsorber bezeichnet.

20

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und AT. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.

25

Acrylsäure wird großtechnisch ausschließlich aus fossilen Rohstoffen hergestellt. Dies wird von den Konsumenten der Hygieneartikel als nachteilig angesehen. Es besteht daher ein Bedarf die in den Hygieneartikeln eingesetzten wasserabsorbierenden Polymerpartikel aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen.

30

Ein möglicher Weg ist die fermentative Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure und deren Umsetzung zu Acrylsäure. Die Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation wird beispielsweise in WO 2012/074818 A2 beschrieben.

35

Die Dehydratisierung von 3-Hydroxypropionsäure in der Gasphase wird in US 7,538,247 erwähnt.

40

Die Dehydratisierung von 3-Hydroxypropionsäure in flüssiger Phase wird beispielsweise in WO 2006/092271 A2, WO 2008/023039 A1, JP 2010-180171, EP 2 565 211 A1 und EP 2 565 212 A1 beschrieben.

## 2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Acrylsaure auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

5 Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Dehydratisierung von wässriger 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsaure in flüssiger Phase, wobei wässrige Acrylsaure kontinuierlich aus der flüssigen Phase abdestilliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation erzeugt wird, die 3-Hydroxypropionsäure aus der Fermentationsbrühe abgetrennt wird und die Gesamtmenge an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure vor der Dehydratisierung unter 0,02 Gew.-% gesenkt wird.

15 Die Gesamtmenge an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird vor der Dehydratisierung vorzugsweise unter 0,015 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,01 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,005 Gew.-%, gesenkt.

20 Die Gesamtmenge an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird um vorzugsweise mindestens 25%, besonders bevorzugt um mindestens 50%, ganz besonders bevorzugt um mindestens 75%, gesenkt.

Der Gehalt an 2-Furfural in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird vor der Dehydratisierung vorzugsweise unter 0,015 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,01 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,005 Gew.-%, gesenkt.

25 Der Gehalt an Glyoxal in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird vor der Dehydratisierung vorzugsweise unter 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,005 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, gesenkt.

30 Der Gehalt an Benzaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird vor der Dehydratisierung vorzugsweise unter 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,005 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, gesenkt.

35 Der Gehalt an Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure wird vor der Dehydratisierung vorzugsweise unter 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,005 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, gesenkt.

40 Die Methode zur Senkung des Gehalts an Aldehyden in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure unterliegt keiner Beschränkung. Die wässrige 3-Hydroxypropionsäure kann beispielsweise durch Kristallisation, Destillation oder Strippung mit einem Inertgas gereinigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Gehalt an Aldehyden in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure mittels einer chemischen Behandlung gesenkt.

- 5 Bei der chemischen Behandlung werden die in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure enthaltenen Aldehyde gezielt mit einem geeigneten Reagenz umgesetzt. Geeignete Reagenzien sind beispielsweise 2,4,6-Trihydroxypyrimidin (Barbitursäure), Adipinsäuredihydrazid, Phenylendiamin und Aminoguanidindihydrazid.
- 10 Die chemische Behandlung wird bei einer Temperatur von vorzugsweise mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 50°C, durchgeführt.

- Die Dauer der chemischen Behandlung beträgt vorzugsweise 5 bis 120 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 90 Minuten, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 Minuten.
- 15

- Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die durch Fermentation erhaltene und aufbereitete wässrige 3-Hydroxypropionsäure überraschenderweise aldehydische Verunreinigungen enthalten kann, insbesondere 2-Furfural und Glyoxal. Die aldehydischen Verunreinigungen können auch während einer der Aufbereitung der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure aus der Fermentationsbrühe entstehen. Es wurde weiterhin gefunden, dass diese aldehydischen Verunreinigungen die Ursache für die Entstehung polymerer Ablagerungen bei der Dehydratisierung der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure sind. Weiterhin wurde gefunden, dass die aldehydischen Verunreinigungen leicht mittels einer chemischen Behandlung vor der Dehydratisierung abgetrennt werden können.
- 20
- 25

- Die flüssige Phase enthält vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 80 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Der Siedepunkt des organischen Lösungsmittels liegt bei 1013 mbar im Bereich von vorzugsweise 200 bis 350°C, besonders bevorzugt von 250 bis 320°C, ganz besonders bevorzugt von 280 bis 300°C. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Phthalsäureester, wie Dimethylphthalat und Diethylphthalat, Isophthalsäureester, wie Dimethylisophthalat und Diethylisophthalat, Terephthalsäureester, wie Dimethylterephthalat und Diethylterephthalat, Alkansäuren, wie Nonansäure und Dekansäure, Biphenyl und/oder Diphenylether.
- 30
- 35

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein aprotisch-polares Lösungsmittel verwendet. Aprotisch-polare Lösungsmittel enthalten kein ionisierbares Proton im Molekül und sind allgemein bekannt. Ionisierbare Protonen enthalten beispielsweise Moleküle mit OH-, SH- und NH-Gruppen. Die bevorzugten aprotisch-polaren Lösungsmittel enthalten ausschließlich an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome.
- 40

## 4

Das Dipolmoment der aprotisch-polaren Lösungsmittel beträgt vorzugsweise von 10 bis  $30 \times 10^{-30}$  Cm, besonders bevorzugt von 12 bis  $25 \times 10^{-30}$  Cm, ganz besonders bevorzugt von 14 bis  $20 \times 10^{-30}$  Cm.

5 Geeignete aprotisch-polare Lösungsmittel sind Ketone, Lactone, Lactame, Nitroverbindungen, tertiäre Carbonsäureamide, Harnstoffderivate, Sulfoxide und Sulfone. Vorteilhaft werden Sulfolan, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und gamma-Valerolacton eingesetzt. Sulfolan ist besonders bevorzugt.

10 Aprotisch-polare Lösungsmittel verhindern zusätzlich unerwünschte Wandbeläge in Reaktor und Wärmetauscher.

Die wässrige Acrylsäure wird vorteilhaft mittels einer Rektifikationskolonne 2 aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Über die Auswahl der Trennstufen und des

15 Rücklaufverhältnisses kann der Gehalt an 3-Hydroxypropionsäure im Destillat niedrig gehalten werden.

Die wässrige Acrylsäure wird vorzugsweise mittels einer Rektifikationskolonne 3 in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase aufgetrennt. Besonders bevorzugt wird in  
20 der Rektifikationskolonne 3 ein Schleppmittel verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Abtrennung der wässrigen Acrylsäure und die Auftrennung der wässrigen Acrylsäure in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase in einer Rektifikationskolonne 4 durchgeführt wird, wobei  
25 die Abtrennung der wässrigen Acrylsäure aus der flüssigen Phase unterhalb eines Seitenabzugs in der Rektifikationskolonne 4 erfolgt, die Auftrennung der wässrigen Acrylsäure in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase oberhalb des Seitenabzugs erfolgt und die acrylsäurereiche Phase am Seitenabzug flüssig entnommen wird. Besonders bevorzugt wird in der Rektifikationskolonne 4 ein Schleppmittel verwendet.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Rektifikationskolonne 4 eine Trennwandkolonne, wobei sich der Zulauf zur Rektifikationskolonne 4 und der Seitenabzug der Rektifikationskolonne 4 auf unterschiedlichen Seiten der Trennwand befinden.

35 Die erhaltene acrylsäurereiche Phase wird vorzugsweise durch Kristallisation gereinigt. Besonders bevorzugt wird die Mutterlauge der Kristallisation unterhalb des Seitenabzugs in die Rektifikationskolonne 4 zurückgeführt.

40 Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben:

## Herstellung der 3-Hydroxypropionsäure

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise durch Fermentation erzeugte wässrige 3-Hydroxypropionsäure eingesetzt. Ein derartiges Verfahren wird beispielsweise in  
5 WO 02/090312 A 1 offenbart.

## Herstellung von Acrylsäure

10 Aus der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure kann in einem optionalen Schritt i) ein Teil des Wassers abdestilliert werden, wobei sich ein Teil der monomeren 3-Hydroxypropionsäure unter Wasserabspaltung zu oligomerer 3-Hydroxypropionsäure umsetzt. Die chemische Behandlung zur Senkung des Gehalts an Aldehyden kann in Schritt i) durchgeführt werden.

15 Oligomere 3-Hydroxypropionsäure ist das Produkt aus mindestens zwei Molekülen 3-Hydroxypropionsäure. Dabei werden die Moleküle untereinander durch Veresterung der Carboxyl-Gruppe des einen Moleküls mit der Hydroxyl-Gruppe des anderen Moleküls miteinander verbunden.

20 Oligomere Acrylsäure ist das Produkt aus mindestens zwei Molekülen Acrylsäure. Dabei werden die Moleküle untereinander durch Michael-Addition der Carboxyl-Gruppe des einen Moleküls mit der ethylenischen Doppelbindung des anderen Moleküls miteinander verbunden.

Die Temperatur bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise weniger als 100°C, besonders bevorzugt weniger als 90°C, ganz besonders bevorzugt weniger als 80°C, durchgeführt. Zu  
25 hohe Temperaturen begünstigen die in Schritt i) unerwünschte Dehydratisierung von monomerer 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure.

Der Druck bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise von 5 bis 300 mbar, besonders bevorzugt  
30 von 15 bis 200 mbar, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 150 mbar. Niedrigere Drücke in Schritt i) ermöglichen eine schonende Entfernung des Wassers aus der flüssigen Phase. Zu niedrige Drücke sind unwirtschaftlich. Der Druck ist der Druck im Reaktor bzw. bei einer Destillation der Druck im Destillationssumpf.

35 Die Wärmezufuhr kann über innen- und/oder außenliegende Wärmetauscher herkömmlicher Bauart und/oder über Doppelwandheizung erfolgen (als Wärmeträger wird vorteilhaft Wasserdampf verwendet). Vorzugsweise erfolgt sie über außenliegende Umlaufverdampfer mit Natur- oder Zwangsumlauf. Besonders bevorzugt werden außenliegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf eingesetzt. Derartige Verdampfer werden in EP 0 854 129 A 1 beschrieben. Der  
40 Einsatz mehrerer Verdampfer, in Reihe oder parallel geschaltet, ist möglich.

## 6

Die in Schritt i) erhaltene wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure enthält vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% Wasser, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 35 Gew.-% Wasser.

5

Die in Schritt i) erhaltene wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure enthält vorzugsweise von 10 bis 60 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure, besonders bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure, ganz besonders bevorzugt von 25 bis 45 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure.

10

Der Wassergehalt wird in Schritt i) vorzugsweise um mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt um mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt um mindestens 15 Gew.-%, gesenkt. Der Wert um den der Wassergehalt gesenkt wurde ist die Differenz aus dem Wassergehalt der eingesetzten wässrigen 3-Hydroxypropionsäure (Edukt) und dem Wassergehalt der erhaltenen wässrigen Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure (Produkt).

15

Der Wassergehalt kann mit den üblichen Methoden bestimmt werden, beispielsweise mittels Karl-Fischer-Titration.

20

Der Gehalt an monomerer 3-Hydroxypropionsäure wird in Schritt i) vorzugsweise um mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt um mindestens 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt um mindestens 25 Gew.-%, gesenkt. Der Wert um den der Gehalt an monomerer 3-Hydroxypropionsäure gesenkt wurde ist die Differenz aus dem Gehalt an monomerer 3-Hydroxypropionsäure der eingesetzten wässrigen 3-Hydroxypropionsäure (Edukt) und dem Gehalt an monomerer 3-Hydroxypropionsäure der erhaltenen wässrigen Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure (Produkt).

25

Der Gehalt an monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure kann mittels HPLC bestimmt werden. Zur Bestimmung der oligomeren 3-Hydroxypropionsäure werden die Signale der ersten vier Oligomeren, d.h. bis zum Pentameren, unter Verwendung des Eichfaktors der monomerer 3-Hydroxypropionsäure ausgewertet und die Summe gebildet.

30

Monomere Acrylsäure und oligomere Acrylsäure lassen sich analog bestimmen.

35

Das Wasser wird in Schritt i) vorteilhaft mittels einer Rektifikationskolonne 1 abgetrennt. Die Rektifikationskolonne 1 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

40

sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechtem bevorzugt.

5 Der Zulauf in die Rektifikationskolonne 1 erfolgt zweckmäßig in ihren unteren Bereich. Die Zulauf-  
5 Zulauf-temperatur beträgt vorzugsweise von 20 bis 100°C, besonders bevorzugt von 30 bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60°C. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden unterhalb des Zulaufs (Abtriebsteil) und Thormannböden oberhalb des Zulaufs (Verstärkungsteil). In der Regel sind 2 bis 5 theoretische Böden unterhalb des Zulaufs und 2 bis 15 theoretische Böden oberhalb des Zulaufs der Rektifikationskolonne 1 ausreichend. Die  
10 Rektifikation wird üblicherweise so durchgeführt, dass sich der für die Umsetzung geforderte Sumpfdruck einstellt. Der Kopfdruck ergibt sich aus dem Sumpfdruck, der Anzahl und der Art der Kolonneneinbauten sowie den fluidynamischen Erfordernissen der Rektifikation.

15 Ein Teil der Sumpfflüssigkeit kann zusammen mit dem Zulauf in den unteren Bereich der Rektifikationskolonne 1 gefördert werden. Dadurch wird ein Teil der Sumpfflüssigkeit über die Böden unterhalb des Zulaufs (Abtriebsteil) im Kreis gefördert.

20 Die Rektifikationskolonne 1 ist üblicherweise aus austenitischem Stahl gefertigt, vorzugsweise aus dem Werkstoff 1.4571 (nach DIN EN 10020).

25 Die Abkühlung des am Kopf der Rektifikationskolonne 1 abgetrennten Wassers kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner besonderen Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen. Dazu wird bereits kondensiertes Wasser mittels eines geeigneten Wärmetauschers  
30 gekühlt und die gekühlte Flüssigkeit oberhalb der Abnahmestelle im Brüden versprüht. Dieses Versprühen kann in einem getrennten Apparat oder in der Rektifikationseinheit selbst erfolgen. Beim Versprühen in der Rektifikationseinheit ist die Entnahmestelle des Wassers vorteilhafterweise als Fangboden ausgebildet. Durch Einbauten, die die Durchmischung des gekühlten Wassers mit dem Brüden verbessern, kann die Wirkung der direkten Kühlung  
35 gesteigert werden. Hierzu 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, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechtem bevorzugt. Besonders  
40 bevorzugt sind Dual-Flow-Böden. In der Regel sind hier 2 bis 5 theoretische Böden ausreichend. Diese Böden sind bei den bisher erfolgten Angaben zur Anzahl der theoretischen Böden der Rektifikationskolonne 1 nicht berücksichtigt. Die direkte Kondensation des Wassers kann auch mehrstufig ausgeführt sein, mit nach oben abnehmender Temperatur. Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung aber durch indirekte Kühlung.



Die so in Schritt i) erhaltene wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure wird kontinuierlich dem Sumpf der Destillation entnommen und in Schritt ii) zu Acrylsäure umgesetzt.

- 5 Die Umsetzung der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure oder wässrigen Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure aus Schritt i) zu Acrylsäure wird in Schritt ii) in flüssiger Phase bei einer Temperatur von vorzugsweise von 140 bis 240°C, besonders bevorzugt von 160 bis 230°C, ganz besonders bevorzugt von 180 bis 220°C, durchgeführt. Der Druck beträgt vorzugsweise von 25 bis 750 mbar, besonders  
10 bevorzugt von 50 bis 500 mbar, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 300 mbar. Bei niedrigerem Druck enthält die flüssige Phase weniger monomere Acrylsäure, wodurch die Gefahr einer radikalische Polymerisation sinkt. Im Falle einer destillativen Abtrennung der entstehenden Acrylsäure wird die unerwünschte Bildung oligomerer Acrylsäure im Kondensat durch die niedrigere Temperatur des Kondensats unterdrückt. Der Druck ist der Druck im  
15 Reaktor bzw. bei einer Destillation der Druck im Destillationssumpf.

- Die in Schritt ii) eingesetzte wässrigen 3-Hydroxypropionsäure oder wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure aus Schritt i) enthält vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%  
20 Wasser, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 35 Gew.-% Wasser.

- Die in Schritt ii) eingesetzte wässrigen 3-Hydroxypropionsäure oder wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure aus Schritt i) enthält vorzugsweise von 10 bis 60 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure, besonders  
25 bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure, ganz besonders bevorzugt von 25 bis 45 Gew.-% monomere 3-Hydroxypropionsäure.

- Die Wärmezufuhr kann über innen- und/oder außenliegende Wärmetauscher herkömmlicher Bauart und/oder über Doppelwandheizung erfolgen (als Wärmeträger wird vorteilhaft  
30 Wasserdampf verwendet). Vorzugsweise erfolgt sie über außenliegende Umlaufverdampfer mit Natur- oder Zwangsumlauf. Besonders bevorzugt werden außenliegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Zwangsumlaufentspannungsverdampfer eingesetzt. In einem Zwangsumlaufentspannungsverdampfer findet die Verdampfung nicht an einer heißen  
35 Oberfläche statt, sondern durch Druckentspannung. Derartige Verdampfer werden in EP 0 854 129 A 1 beschrieben. Der Einsatz mehrerer Verdampfer, in Reihe oder parallel geschaltet, ist möglich.

- Die flüssige Phase enthält vorzugsweise einen Polymerisationsinhibitor 1. Geeignete  
40 Polymerisationsinhibitoren 1 sind Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Kupfersalze und/oder Mangansalze. Ganz besonders bevorzugt sind Phenothiazin und Hydrochinonmonomethylether. Die flüssige Phase enthält vorzugsweise von 0,001 bis 5 Gew.-%

%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% des Polymerisationsinhibitors 1. Vorteilhaft wird zusätzlich ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt. Besonders geeignet sind hierzu Luft/Stickstoff-Gemische mit einem Sauerstoffgehalt von 6 Vol.-% (Magerluft). Wird ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt, so wird dies vorzugsweise unterhalb des Verdampfers zugeführt.

Die flüssige Phase enthält vorzugsweise von 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 80 Gew.-% des aprotisch-polaren Lösungsmittels.

Die Umsetzung in Schritt ii) wird vorzugsweise in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Die Umsetzung in Schritt ii) kann aber auch basisch oder sauer katalysiert werden. Geeignete basische Katalysatoren sind hochsiedende tertiäre Amine, wie Pentamethyldiethylentriamin. Geeignete saure Katalysatoren sind hochsiedende anorganische oder organische Säuren, wie Phosphorsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure. Hochsiedend bedeutet hierbei ein Siedepunkt bei 1013 mbar von vorzugsweise mindestens 160°C, besonders bevorzugt mindestens 180°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 190°C.

Wird ein Katalysator eingesetzt, so beträgt die Menge an Katalysator in der flüssigen Phase vorzugsweise von 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%.

Die bei der Umsetzung in Schritt ii) entstehende wässrige Acrylsäure wird vorteilhaft mittels einer Rektifikationskolonne (Rektifikationskolonne 2) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

Bei Verwendung einer Rektifikationskolonne 2 findet die Umsetzung der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure oder der wässrigen Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure aus Schritt i) zu Acrylsäure im Sumpf der Rektifikationskolonne 2 statt und die wässrige 3-Hydroxypropionsäure oder die wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure aus Schritt i) ist der Zulauf der Rektifikationskolonne 2.

Bei Verwendung einer Rektifikationskolonne 2 wird der Polymerisationsinhibitor 1 zumindest teilweise über den Rücklauf dosiert.

Die Rektifikationskolonne 2 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, Sattelkörpern, Raschig-,

Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden.

5 In der Regel sind 3 bis 10 theoretische Böden in der Rektifikationskolonne 2 ausreichend. Die Rektifikation wird üblicherweise bei vermindertem Druck durchgeführt. Der Kopfdruck beträgt vorzugsweise von 50 bis 900 mbar, besonders bevorzugt von 100 bis 500 mbar, ganz besonders bevorzugt von 150 bis 300 mbar. Bei zu hohem Kopfdruck wird die wässrige Acrylsäure unnötig thermisch belastet und bei zu niedrigem Kopfdruck wird das Verfahren technisch zu aufwendig. Außerdem ist die Konzentration an Acrylsäure bei niedrigerem Druck  
10 geringer. Der Sumpfdruck ergibt sich aus dem Kopfdruck, der Anzahl und der Art der Kolonneneinbauten sowie den fluidynamischen Erfordernissen der Rektifikation.

Die Rektifikationskolonne 2 ist üblicherweise aus austenitischem Stahl gefertigt, vorzugsweise aus dem Werkstoff 1.4571 (nach DIN EN 10020).

15 Die Abkühlung der am Kopf der Rektifikationskolonne 2 abgetrennten wässrigen Acrylsäure kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner besonderen Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie durch direkte Kühlung. Dazu wird bereits  
20 kondensierte wässrige Acrylsäure mittels eines geeigneten Wärmetauschers gekühlt und die gekühlte Flüssigkeit oberhalb der Abnahmestelle im Brüden versprüht. Dieses Versprühen kann in einem getrennten Apparat oder in der Rektifikationseinheit selbst erfolgen. Beim Versprühen in der Rektifikationseinheit ist die Entnahmestelle der wässrigen Acrylsäure vorteilhafterweise als Fangboden ausgebildet. Durch Einbauten, die die Durchmischung der gekühlten wässrigen  
25 Acrylsäure mit dem Brüden verbessern, kann die Wirkung der direkten Kühlung gesteigert werden. Hierzu 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, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder  
30 Intalox-Sätteln oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden. In der Regel sind hier 2 bis 5 theoretische Böden ausreichend. Diese Böden sind bei den bisher erfolgten Angaben zur Anzahl der theoretischen Böden der Rektifikationskolonne 2 nicht berücksichtigt. Die direkte Kondensation der wässrigen Acrylsäure kann auch mehrstufig ausgeführt sein, mit nach oben abnehmender Temperatur. Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung  
35 durch direkte Kühlung.

Ein Teil der am Kopf der Rektifikationskolonne 2 entnommenen wässrigen Acrylsäure, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Destillat, wird als Rücklauf für die Rektifikationskolonne 2 verwendet, der Rest der wässrigen Acrylsäure wird  
40 ausgeschleust.

Bei Verwendung eines aprotisch-polaren Lösungsmittels mit geringer Löslichkeit in Wasser kann das kondensierte Destillat der Rektifikationskolonne 2 mittels eines Phasenscheiders getrennt werden. Die organische Phase kann in die Rektifikationskolonne 2 zurückgeführt werden, beispielsweise in den Sumpf der Rektifikationskolonne 2. Die wässrige Phase kann  
5 ebenfalls teilweise in die Rektifikationskolonne 2 zurückgeführt werden, beispielsweise als Rücklauf und zur direkten Kühlung des Brüdens.

Ein Teil des Sumpfes (Rückstand) der Rektifikationskolonne 2 kann ausgeschleust und einer Destillation 1 (Rückstandsdestillation) zugeführt werden. Der Rückstand wird vorzugsweise  
10 über einen Feststoffabscheider (Zyklon) geführt und ggf. durch frisches aprotisch-polares Lösungsmittel ergänzt.

Die erhaltene wässrige Acrylsäure kann in einem optionalen Schritt iii) destillativ in eine acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) und eine wasserreiche Phase (Sauerwasser)  
15 aufgetrennt werden.

Die Wärmezufuhr in Schritt iii) kann über innen- und/oder außenliegende Wärmetauscher herkömmlicher Bauart und/oder über Doppelwandheizung erfolgen (als Wärmeträger wird  
20 vorteilhaft Wasserdampf verwendet). Vorzugsweise erfolgt sie über außenliegende Umlaufverdampfer mit Natur- oder Zwangsumlauf. Besonders bevorzugt werden außenliegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf eingesetzt. Derartige Verdampfer werden in EP 0 854 129 A 1 beschrieben. Der Einsatz mehrerer Verdampfer, in Reihe oder parallel geschaltet, ist möglich.

Die wässrige Acrylsäure enthält vorzugsweise einen Polymerisationsinhibitor 2. Geeignete Polymerisationsinhibitoren 2 sind Phenothiazin, Hydrochinon und/oder  
25 Hydrochinonmonomethylether. Ganz besonders bevorzugt sind Phenothiazin und Hydrochinonmonomethylether. Die flüssige Phase enthält vorzugsweise von 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%  
30 % des Polymerisationsinhibitors 2. Vorteilhaft wird zusätzlich ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt. Besonders geeignet sind hierzu Luft/Stickstoff-Gemische mit einem Sauerstoffgehalt von 6 Vol.-% (Magerluft). Wird ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt, so wird dies vorzugsweise unterhalb des Verdampfers zugeführt.

Vorteilhaft wird der abgetrennten acrylsäurereichen Phase (Rohacrylsäure) ein  
35 Polymerisationsinhibitor 3 zugesetzt. Geeignete Polymerisationsinhibitoren 3 sind Phenothiazin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, Hydrochinon und/oder Hydrochinonmonomethylether. Ganz besonders bevorzugt sind Phenothiazin und  
40 Hydrochinonmonomethylether.

Zur Unterstützung der Auftrennung der wässrigen Acrylsäure in eine acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) und eine wasserreiche Phase (Sauerwasser) in Schritt iii) kann ein Schleppmittel zugesetzt werden. Geeignete Schleppmittel sind niedrig siedende hydrophobe organische Lösungsmittel mit einer Löslichkeit in Wasser bei 23°C von vorzugsweise weniger als 5 g pro 100 ml Wasser, besonders bevorzugt weniger als 1 g pro 100 ml Wasser, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,2 g pro 100 ml Wasser, und einem Siedepunkt bei 1013 mbar im Bereich von vorzugsweise 60 bis 160°C, besonders bevorzugt von 70 bis 130°C, ganz besonders bevorzugt von 75 bis 115°C. Geeignete hydrophobe organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Dodecan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Isooctan und hydriertes Triisobutylen, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol, Ketone, wie Methylisobutylketon, Ether, wie Methyl-tert-butylether, oder Mischungen daraus.

Zur destillativen Auftrennung der wässrigen Acrylsäure eine acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) und eine wasserreiche Phase (Sauerwasser) in Schritt iii) wird vorzugsweise eine Rektifikationskolonne 3 verwendet.

Bei Verwendung einer Rektifikationskolonne 3 wird der Polymerisationsinhibitor 2 zumindest teilweise über den Rücklauf dosiert.

Die Rektifikationskolonne 3 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, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden.

In der Regel sind 10 bis 30 theoretische Böden in der Rektifikationskolonne 3 ausreichend. Die Rektifikation wird üblicherweise bei vermindertem Druck durchgeführt. Der Kopfdruck beträgt vorzugsweise von 50 bis 600 mbar, besonders bevorzugt von 150 bis 400 mbar, ganz besonders bevorzugt von 200 bis 300 mbar. Bei zu hohem Kopfdruck wird die wässrige Acrylsäure unnötig thermisch belastet und bei zu niedrigem Kopfdruck wird das Verfahren technisch zu aufwendig. Außerdem ist die Konzentration an Acrylsäure bei niedrigerem Druck geringer. Der Sumpfdruck ergibt sich aus dem Kopfdruck, der Anzahl und der Art der Kolonneneinbauten sowie den fluidynamischen Erfordernissen der Rektifikation.

Die Rektifikationskolonne 3 ist üblicherweise aus austenitischem Stahl gefertigt, vorzugsweise aus dem Werkstoff 1.4571 (nach DIN EN 10020).

Die Abkühlung der am Kopf der Rektifikationskolonne 3 abgetrennten wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich

bekannt sind und keiner besonderen Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie durch direkte Kühlung. Dazu wird bereits kondensierte wasserreiche Phase (Sauerwasser) mittels eines geeigneten Wärmetauschers gekühlt und die gekühlte Flüssigkeit oberhalb der Abnahmestelle im Brüden versprüht. Dieses Versprühen kann in einem getrennten Apparat oder in der Rektifikationseinheit selbst erfolgen. Beim Versprühen in der Rektifikationseinheit ist die Entnahmestelle der wasserreichen Phase (Sauerwasser) vorteilhafterweise als Fangboden ausgebildet. Durch Einbauten, die die Durchmischung der gekühlten wasserreichen Phase (Sauerwasser) mit dem Brüden verbessern, kann die Wirkung der direkten Kühlung gesteigert werden. Hierzu 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, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden. In der Regel sind hier 2 bis 5 theoretische Böden ausreichend. Diese Böden sind bei den bisher erfolgten Angaben zur Anzahl der theoretischen Böden der Rektifikationskolonne 3 nicht berücksichtigt. Die direkte Kondensation der wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann auch mehrstufig ausgeführt sein, mit nach oben abnehmender Temperatur. Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung durch direkte Kühlung.

Ein Teil der am Kopf der Rektifikationskolonne 3 kondensierten wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann als Rücklauf verwendet werden, der Rest der wasserreichen Phase (Sauerwasser) wird ausgeschleust und zur Rückgewinnung von Acrylsäure einer Sauerwasserextraktion zugeführt werden.

Bei Verwendung eines hydrophoben organischen Lösungsmittels wird das kondensierte Destillat der Rektifikationskolonne 3 mittels eines Phasenscheiders getrennt. Die organische Phase kann in die Rektifikationskolonne 3 zurückgeführt werden, beispielsweise als Rücklauf.

Die dem Sumpf der Rektifikationskolonne 3 entnommene acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) kann direkt zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) durch Kristallisation weiter gereinigt. Die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge kann in die Rektifikationskolonne 3 zurückgeführt werden, vorzugsweise unterhalb der Abnahmestelle für die acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure).

Die acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) kann durch Schichtkristallisation, wie beispielsweise in EP 0 616 998 A 1 beschrieben, oder durch Suspensionskristallisation, wie in DE 100 39 025 A 1 beschrieben, gereinigt werden. Die Suspensionskristallisation ist bevorzugt.

Die Kombination einer Suspensionskristallisation mit einer Waschkolonne, wie in WO 2003/041832 A 1 beschrieben, ist besonders bevorzugt.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Abtrennung der wässrigen Acrylsaure aus der flüssigen Phase und die Auftrennung der wässrigen Acrylsaure in eine acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) und eine wasserreiche Phase (Sauerwasser) mittels einer Rektifikationskolonne mit einem Seitenabzug (Rektifikationskolonne 4) durchgeführt. Die Rektifikationskolonne 4 vereinigt die Aufgaben der Rektifikationskolonnen 2 und 3 in einer einzigen Rektifikationskolonne. Dabei entspricht der Abschnitt unterhalb des Seitenabzugs der Rektifikationskolonne 2 und der Abschnitt oberhalb des Seitenabzugs der Rektifikationskolonne 3.
- Bei Verwendung einer Rektifikationskolonne 4 findet die Umsetzung der wässrigen Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsaure im Sumpf der Rektifikationskolonne 4 statt und die wässrige Mischung aus monomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer 3-Hydroxypropionsäure ist der Zulauf der Rektifikationskolonne 4.
- Die Wärmezufuhr im Sumpf der Rektifikationskolonne 4 erfolgt über innen- und/oder außenliegende Wärmetauscher (Wärmeträger ist wieder vorzugsweise Wasserdampf) herkömmlicher Bauart und/oder über Doppelwandbeheizung. Vorzugsweise erfolgt sie über außenliegende Umlaufverdampfer mit Natur- oder Zwangsumlauf. Besonders bevorzugt sind außenliegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf. Ganz besonders bevorzugt werden Zwangsumlaufentspannungsverdampfer eingesetzt. In einem Zwangsumlaufentspannungsverdampfer findet die Verdampfung nicht an einer heißen Oberfläche statt, sondern durch Druckentspannung. Derartige Verdampfer werden in EP 0 854 129 A 1 beschrieben. Der Einsatz mehrerer Verdampfer, in Reihe oder parallel geschaltet, ist möglich. Vorzugsweise werden 2 bis 4 Verdampfer parallel betrieben.
- Der Zulauf in die Rektifikationskolonne 4 erfolgt zweckmäßig in ihrem unteren Bereich. Vorzugsweise erfolgt er unterhalb des ersten Bodens der Rektifikationskolonne 4 und/oder in den Umlauf des Wärmetauschers. Die Zulauftemperatur beträgt vorzugsweise mindestens 50°C, besonders bevorzugt mindestens 100°C, ganz besonders bevorzugt von mindestens 150°C.
- Wird ein Sauerstoff-haltiges Gas zur Polymerisationsinhibierung eingesetzt, so wird dies vorzugsweise unterhalb des untersten Bodens zugeführt.
- Der Sumpfrückstand der Rektifikationskolonne 4 kann ausgeschleust und einer Rückstandsdestillation oder einer Rückstandsspaltung zugeführt werden. Der Sumpfrückstand wird vorzugsweise über einen Feststoffabscheider (Zyklon) geführt und ggf. durch frisches hochsiedendes organisches Lösungsmittel ergänzt.
- Über den Seitenabzug der Rektifikationskolonne 4 wird die acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) entnommen. Die Entnahme der acrylsäurereichen Phase (Rohacrylsäure)

erfolgt auf übliche Weise und unterliegt keiner Beschränkung. Geeignet ist die Entnahme über einen Fangboden, wobei der gesamte Rücklauf aufgefangen wird und ein Teil ausgeschleust und der andere Teil als Rücklauf unterhalb des Fangbodens verwendet wird, oder über einen Boden mit integrierter Abzugsmöglichkeit, vorzugsweise über einen Dual-Flow-Boden mit integrierter Abzugsmöglichkeit.

Die entnommene acrylsaurereiche Phase (Rohacrylsäure) wird mittels eines Wärmetauschers abgekühlt (als Kühlmittel eignen sich z.B. Oberflächenwässer). Der Einsatz mehrerer Wärmetauscher, in Reihe oder parallel geschaltet, ist möglich. Die Wärmetauschern sind dem Fachmann an sich bekannt und unterliegen keiner besonderen Beschränkung.

Die entnommene acrylsäurereiche Phase (Rohacrylsäure) wird ausgeschleust und teilweise als Lösungsmittel für den Polymerisationsinhibitor 2 verwendet.

Die Abkühlung der am Kopf der Rektifikationskolonne 4 abgetrennten wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner besonderen Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie durch direkte Kühlung. Dazu wird bereits kondensierte wasserreiche Phase (Sauerwasser) mittels eines geeigneten Wärmetauschers gekühlt und die gekühlte Flüssigkeit oberhalb der Abnahmestelle im Brüden versprüht. Dieses Versprühen kann in einem getrennten Apparat oder in der Rektifikationseinheit selbst erfolgen. Beim Versprühen in der Rektifikationseinheit ist die Entnahmestelle der wasserreichen Phase (Sauerwasser) vorteilhafterweise als Fangboden ausgebildet. Durch Einbauten, die die Durchmischung der gekühlten wasserreichen Phase (Sauerwasser) mit dem Brüden verbessern, kann die Wirkung der direkten Kühlung gesteigert werden. Hierzu 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, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln oder Geflechtern bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Dual-Flow-Böden. In der Regel sind hier 2 bis 5 theoretische Böden ausreichend. Diese Böden sind bei den bisher erfolgten Angaben zur Anzahl der theoretischen Böden der Rektifikationskolonne 4 nicht berücksichtigt. Die direkte Kondensation der wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann auch mehrstufig ausgeführt sein, mit nach oben abnehmender Temperatur. Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung durch direkte Kühlung.

Ein Teil der am Kopf der Rektifikationskolonne 4 kondensierten wasserreichen Phase (Sauerwasser) kann als Rücklauf verwendet werden, der Rest der wasserreichen Phase (Sauerwasser) wird ausgeschleust und zur Rückgewinnung von Acrylsäure einer Sauerwasserextraktion zugeführt werden.



Bei Verwendung eines hydrophoben organischen Lösungsmittels wird das kondensierte Destillat der Rektifikationskolonne 4 mittels eines Phasenscheiders getrennt. Die organische Phase kann in die Rektifikationskolonne 4 zurückgeführt werden, beispielsweise als Rücklauf.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Trennwandkolonne als Rektifikationskolonne 4 eingesetzt. Eine Trennwandkolonne hat eine vertikale Trennwand, die den Querschnitt eines Teils der Kolonne in zwei Abschnitte aufteilt. Der Rücklauf wird auf die beiden Kolonnenabschnitte verteilt. Der Zulauf und der Seitenabzug der Trennwandkolonne befinden sich auf unterschiedlichen Seiten der Trennwand.

- 10 Die der Rektifikationskolonne 4 entnommene Rohacrylsäure kann direkt zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Rohacrylsäure durch Kristallisation weiter gereinigt. Die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge kann in die Rektifikationskolonne 4 zurückgeführt werden, vorzugsweise unterhalb  
15 der Abnahmestelle für die Rohacrylsäure. Vorzugsweise werden die rückgeführte Mutterlauge zur Kühlung der Rohacrylsäure und die aus der Rektifikationskolonne 4 ausgeschleuste Rohacrylsäure zur Erwärmung der Mutterlauge eingesetzt (Wärmeverbund).

- 20 Die Rohacrylsäure kann durch Schichtkristallisation, wie beispielsweise in EP 0 616 998 A 1 beschrieben, oder durch Suspensionskristallisation, wie in DE 100 39 025 A 1 beschrieben, gereinigt werden. Die Suspensionskristallisation ist bevorzugt. Die Kombination einer Suspensionskristallisation mit einer Waschkolonne, wie in WO 2003/041832 A 1 beschrieben, ist besonders bevorzugt.

- 25 Die so hergestellte Acrylsäure kann direkt als Monomer zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren, insbesondere Acrylsäure-Homopolymeren, Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymeren und Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymeren, aber auch zur Herstellung von wasserabsorbierenden Polymerpartikeln und Acrylsäureestern, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie  
30 den Homo- und Copolymeren davon, verwendet werden.

Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel

- 35 Wasserabsorbierender Polymerpartikel werden durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -Suspension, enthaltend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das  
40 zumindest teilweise neutralisiert sein kann, insbesondere teilneutralisierte Acrylsäure  
b) mindestens einen Vernetzer,  
c) mindestens einen Initiator,

- d) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und  
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

5 hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt  
10 mindestens 35 g/100 g Wasser.

Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, und Itaconsäure. Weitere geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-  
15 2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren a) beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.  
20

Geeignete Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomeren a) kovalente Bindungen ausbilden können. Weiterhin sind auch  
25 polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer  
30 b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A 1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A 1, EP 0 559 476 A 1, EP 0 632 068 A 1, WO 93/21237 A 1, WO 2003/1 04299 A 1, WO 2003/104300 A 1, WO 2003/104301 A 1 und DE 103 31 450 A 1  
35 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A 1 und DE 103 55 401 A 1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A 1, DE 196 46 484 A 1, WO 90/15830 A 1 und WO 2002/032962 A 2 beschrieben.

40 Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraallyloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat und Triallylamin.

- Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A 1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins, insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glycerins.
- 5 Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm<sup>2</sup> durchläuft ein Maximum.
- 10 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.
- 15 Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.
- 20 Als wasserlösliche Polymere e) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, modifizierte Cellulose, wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Gelatine, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Stärke, Stärkederivate und modifizierte Cellulose, eingesetzt werden.
- 25 Üblicherweise wird eine wässrige Monomerlösung verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Es ist auch möglich Monomersuspensionen, d.h. Monomerlösungen mit überschüssigem Monomer a), beispielsweise Natriumacrylat, einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der
- 30
- 35
- 40

Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

5 Die in Acrylsäure üblicherweise eingesetzten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

10 Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -Suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/038402 A 1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 15 38 25 366 A 1 und US 6,241 ,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter.

20 Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich extrudiert werden.

25 Es ist aber auch möglich eine wässrige Monomerlösung zu vertropfen und die erzeugten Tropfen in einem erwärmten Trägergasstrom zu polymerisieren. Hierbei können die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden, wie in WO 2008/040715 A2, WO 2008/052971 A 1 und WO 201 1/026876 A 1 beschrieben.

30 Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder 35 Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen.

40 Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergeis durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der

Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergels eingestellt wird. Wird das Polymergel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.

Das Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur  $T_g$  auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Gels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein Schaufeltrockner verwendet werden.

Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stifmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen, eingesetzt werden können.

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 250 bis 600  $\mu\text{m}$ , ganz besonders von 300 bis 500  $\mu\text{m}$ . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfraktionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von größer 150  $\mu\text{m}$  beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Daher sollte der Anteil zu kleiner Polymerpartikel („fines“) niedrig sein.

Zu kleine Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt. Dies geschieht vorzugsweise vor, während oder unmittelbar nach der

Polymerisation, d.h. vor der Trocknung des Polymergeis. Die zu kleinen Polymerpartikel können vor oder während der Rückführung mit Wasser und/oder wässrigem Tensid angefeuchtet werden.

5 Es ist auch möglich in späteren Verfahrensschritten zu kleine Polymerpartikel abzutrennen, beispielsweise nach der Oberflächennachvernetzung oder einem anderen Beschichtungsschritt. In diesem Fall sind die rückgeführten zu kleinen Polymerpartikel oberflächennachvernetzt bzw. anderweitig beschichtet, beispielsweise mit pyrogener Kieselsäure.

10 Wird zur Polymerisation ein Knetreaktor verwendet, so werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugsweise während des letzten Drittels der Polymerisation zugesetzt.

15 Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr spät zugesetzt, beispielsweise erst in einem dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten Apparat, beispielsweise einem Extruder, so lassen sich die zu kleinen Polymerpartikel nur noch schwer in das erhaltene Polymergel einarbeiten. Unzureichend eingearbeitete zu kleine Polymerpartikel lösen sich aber während der Mahlung wieder von dem getrockneten Polymergel, werden beim Klassieren daher erneut abgetrennt und erhöhen die Menge rückzuführender zu kleiner Polymerpartikel.

20 Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens  $850 \mu\text{m}$ , beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

25 Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens  $600 \mu\text{m}$ , beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

30 Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Anquellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel ebenfalls niedrig sein.

30 Zu große Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in die Mahlung des getrockneten Polymergeis rückgeführt.

35 Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A 1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A 1, DE 35 23 6 17 A 1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder  $\beta$ -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A 1 und US 6,239,230 beschrieben.

- Des Weiteren sind in DE 40 20 780 C 1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A 1 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, in DE 198 07 992 C 1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A 1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A 1 N-Acyl-2-Oxazolidinone, in DE 102 04 937 A 1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A 1 bicyklische Amidoacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/031482 A 1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.
- 5
- Bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.
- 10
- Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2-Oxazolidinon und 1,3-Propandiol.
- 15
- Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A 1 beschrieben
- 20
- Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.
- 25
- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium, Eisen und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Hydroxid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat, Citrat und Lactat, möglich. Es sind auch Salze mit unterschiedlichen Gegenionen möglich, beispielsweise basische Aluminiumsalze, wie Aluminiummonoacetat oder Aluminiummonolaktat.
- 30
- Aluminiumsulfat, Aluminiummonoacetat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.
- 35
- Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.
- 40

Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel thermisch getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer, ganz besonders bevorzugt sind Vertikalmischer. Die Unterscheidung in Horizontalmischer und Vertikalmischer erfolgt über die Lagerung der Mischwelle, d.h. Horizontalmischer haben eine horizontal gelagerte Mischwelle und Vertikalmischer haben eine vertikal gelagerte Mischwelle. Geeignete Mischer sind beispielsweise Horizontale Pflugschar® Mischer (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH; Paderborn; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontaktrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.



Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Trocknung gekühlt. Die Kühlung wird vorzugsweise in Kontaktkühlern, besonders bevorzugt Schaufelkühlern, ganz besonders bevorzugt Scheibenkühlern, durchgeführt. Geeignete Kühler sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichtkühler eingesetzt werden.

Im Kühler werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel auf 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 80°C, abgekühlt.

Anschließend können die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel erneut klassiert werden, wobei zu kleine und/oder zu große Polymerpartikel abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt werden.

Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nachbefeuchtet werden.

Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zum Verklumpen und bei höheren Temperaturen verdampft bereits merklich Wasser. Die zur Nachbefeuchtung eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wasserabsorbierenden Polymerpartikel. Durch die Nachbefeuchtung wird die mechanische Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert. Vorteilhaft wird die Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Trocknung durchgeführt.

Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Anquellgeschwindigkeit sowie der Permeabilität (SFC) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole.

Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, und Tenside, wie Span® 20.

Methoden

5

Bestimmung der mittleren molaren Masse der Oligomere

10 Die mittlere molare Masse der Oligomeren wird mittel Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Die Probe wird in Hexafluoro-2-propanol gelöst und durch ein 0,2 $\mu\text{m}$  PTFE-Spritzenvorsatzfilter (PTFE syringe filter) filtriert. Die Konzentration der Lösung soll ca. 1,5 mg/ml betragen.

Es wird eine Kombination folgender hintereinander geschalteter Trennsäulen verwendet:

- 15
- HFIP-LG guard column, 8,0 mm x 50 mm (Waters GmbH, Eschborn, Deutschland)
  - PL-HFIPgel column, 7,5 mm x 300 mm (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland)
  - PL-HFIPgel column, 7,5 mm x 300 mm (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland)

20 Als Laufmittel wird Hexafluoro-2-propanol mit 0,05 Gew.-% Kaliumtrifluoracetat verwendet. Die Durchflussrate beträgt 1,00 ml/min. Die Temperatur der Trennsäulen beträgt 35°C. Das einzuspritzende Volumen beträgt 50 $\mu\text{l}$ . Die Laufzeit beträgt 45 Minuten.

25 Als Detektor wird ein Brechungsindex-Detektor vom Typ DRI Agilent 1100 Refractive Index Detector (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) eingesetzt. Das System wird mit einem kommerziell erhältlichen engen PMMA-Standard mit einer molaren Masse von 800 bis 1820000 g/mol kalibriert (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland).

30 Die mittlere molare Masse der Oligomeren ist das Gewichtsmittel der Oligomere mit einer molaren Masse von mindestens 400 g/mol.

Bestimmung des Gehalts an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd

35 Die Gehalte an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd werden nach Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin durch HPLC bestimmt.

Für die Reagenzlösung werden 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin eingewogen und mit 800 ml Wasser und 200 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Mischung wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht.

40 Zu Probenvorbereitung werden ca. 100 mg Probe in einen 5ml Messkolben eingewogen, mit 2ml Reagenzlösung versetzt und im Wasserbad 5 Minuten auf 60°C erwärmt. Nach dem

Abkühlen wird mit einer Mischung aus 50 Gew.-% Eluent A und 50 Gew.-% Eluent B aufgefüllt. Eluent A ist Wasser und Eluent B ist Acetonitril.

5 Zur Kalibrierung des 2-Furfurals, Glyoxals, Benzaldehyds und Crotonaldehyds werden mindestens vier bekannte Einwaagen der gleichen Prozedur unterzogen.

10 Zur HPLC wird eine Trennsäule vom Typ SymmetryShield RP18  $5\mu\text{m}$ , 150x2,1 mm (Waters Corporation, Milford, USA) verwendet. Die Temperatur beträgt 45°C das Injektionsvolumen beträgt 5  $\mu\text{l}$ , der Durchfluss beträgt 0,4 ml/min und die Laufzeit beträgt 45 Minuten. Der UV-Detektor wird auf 370 nm eingestellt. Zur chromatographischen Trennung wird folgender Gradient verwendet: Beginnend mit einer Laufmittelzusammensetzung aus 60 Gew.-% Eluent A und 40 Gew.-% Eluent B erhöht man innerhalb von 25 Minuten den Anteil an Eluent B linear bis zu einer Zusammensetzung von 30 Gew.-% Eluent A und 70 Gew.-% Eluent B. Anschließend senkt man innerhalb einer Minute den Anteil an Eluent B linear bis zu einer Zusammensetzung von 60 Gew.-% Eluent A und 40 Gew.-% Eluent B. Nach 45 Minuten endet der Analysenlauf.

#### Bestimmung des Gehalts an 3-Hydroxypropionsäure und Acrylsäure

20 Die Gehalte an 3-Hydroxypropionsäure und Acrylsäure werden durch Umkehrphasenchromatographie mit Ultraviolett-Detektion bestimmt.

25 Zu Probenvorbereitung werden ca. 100 bis 300 mg Probe in einen 50ml Messkolben eingewogen und mit Eluent A aufgefüllt. Eluent A ist eine Mischung aus 1000 ml Wasser und 1 ml 0,5molarer Schwefelsäure.

30 Zur Kalibrierung der 3-Hydroxypropionäure werden vier Einwaagen (ca. 280 mg, 180 mg, 90 mg und 60 mg) verwendet, wobei vor dem Auffüllen des 50ml Messkolbens mit ca. 100  $\mu\text{l}$  25gew.-%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 bis 4 angesäuert wird (ggf. nachsäuern). Der Kalibrierbereich beträgt 0,1 bis 280 mg/50ml.

Zur Kalibrierung der Acrylsäure werden mindestens zwei Einwaagen auf mindestens sechs Konzentrationen verdünnt. Der Kalibrierbereich beträgt 0,01 bis 0,9 mg/50ml.

35 Zur Umkehrphasenchromatographie wird eine Trennsäule vom Typ Prontosil 120-3-C18 AQ  $3\mu\text{m}$ , 150x4,6mm (BISCHOFF Analysentechnik und -geräte GmbH, Leonberg, Deutschland) verwendet. Die Temperatur beträgt 25°C das Injektionsvolumen beträgt 50  $\mu\text{l}$ , der Durchfluss beträgt 1,5 ml/min und die Laufzeit beträgt 15 Minuten. Der UV-Detektor wird auf 205 nm eingestellt. Von Anfang bis 8 Minuten wird 100 Gew.-% Eluent A, von 8 bis 11,5 Minuten wird eine Mischung aus 40 Gew.-% Eluent A und 60 Gew.-% Eluent B, von 11,5 Minuten bis Ende wird 100 Gew.-% Eluent A verwendet. Eluent B ist Acetonitril.

40

## Bestimmung des Gehalts an oligomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer Acrylsäure

Die Gehalte an oligomerer 3-Hydroxypropionsäure und oligomerer Acrylsäure werden durch Ionenausschlusschromatographie mit Brechungsindex-Detektion bestimmt.

5

Zur Probenvorbereitung werden die zu analysierenden Komponenten mittels einer Festphasenextraktion (solid phase extraction) von der Probenmatrix getrennt. Dazu wird eine SPE-Kartusche vom Typ Bakerband SiOH 6 ml, 1000 mg (J.T.Baker, Avantor Performance Materials, Inc., Center Valley, PA, USA) verwendet. Die SPE-Kartusche wird mit 6 ml Methanol aktiviert und zweimal mit je 6 ml Eluent gespült. Die SPE-Kartusche darf nie trockenlaufen. Anschließend wird die Probe auf die SPE-Kartusche pipettiert und zehnmal mit je 1 ml Eluent in einen 10 ml Messkolben gespült. Die eingesetzte Probenmenge beträgt bei Sumpfpfproben 65 µl, bei Kopfproben 85 µl und bei Extraktproben 75 µl. Sofern die Proben kein hydrophobes Lösungsmittel (hochsiedendes organisches Lösungsmittel, Schleppmittel) enthalten, können diese Proben ohne Extraktion aufgespritzt werden, dazu werden 85 µl direkt in 10 ml Eluent gelöst. Als Eluent wird 0,1 Vol.-%ige wässrige Phosphorsäure verwendet.

Zur Ionenausschlusschromatographie werden zwei Trennsäulen vom Typ Shodex RSpak KC-811, 300x8mm (SHOWA DENKO K.K. Shodex (Separation & HPLC) Group, Kawasaki, Japan) hintereinander geschaltet verwendet. Die Temperatur beträgt 40°C, das Injektionsvolumen beträgt 100 µl, der Durchfluss beträgt 1,0 ml/min und die Laufzeit beträgt 45 Minuten. Als Eluent wird 0,1 gew.-%ige wässriger Phosphorsäure verwendet. Der Autosamplier wird auf 15°C gekühlt.

Zur Auswertung wird vor dem Integrieren ein Blindwertabzug gemacht. Dazu wird Eluent injiziert und das so erhaltene Chromatogramm vom Probenchromatogramm abgezogen. Die Auswertung erfolgt über Flächenprozent, wobei mittels folgender Formel in Gewichtsprozent umgerechnet wird:

$$\text{Gewichts\%}(Oligomer) = \frac{\text{Gewichts\%}(Monomer)}{\text{Flächen\%}(Monomer)} \times \text{Flächen\%}(Q_{i80mer})$$

30

Zur Auswertung der Oligomeren werden jeweils die Gehalte der Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Pentameren (d.h. n = 2 bis 5) addiert. Die Retentionszeiten werden durch Injektion von 3-Hydroxypropionsäure und Diacrylsäure kontrolliert.

35

## Beispiele

## Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

- 5 Die Dehydratisierung von wässriger 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure wurde in einem Reaktor mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und aufgesetzter Rektifikationskolonne durchgeführt.

10 Als Reaktor wurde ein 6 l Glasbehälter mit Doppelmantel eingesetzt. Die Flüssigkeitsmenge im Reaktor betrug ca. 2000 g. Der Reaktor ist gleichzeitig der Sumpf der Rektifikationskolonne.

15 Der Zwangsumlaufentspannungsverdampfer bestand aus einer Pumpe, einem Wärmetauscher und einem Druckhalteventil. Der Reaktorinhalt wurde mittels der Pumpe über den Wärmetauscher und das Druckhalteventil im Kreis gefördert. Der Wärmetauscher wurde mittels Wärmeträgeröl beheizt. Die Temperatur im Reaktor wurde über die Temperatur des Wärmeträgeröls geregelt.

20 Die Rektifikationskolonne hatte einen Innendurchmesser von 50 mm und wurde elektrisch begleitbeheizt. Die Rektifikationskolonne hatte eine Streckmetallpackungen mit einer Länge von 50cm (MONTZ Pak Typ BSH-750; Julius Montz GmbH; Hilden; Deutschland).

25 Als Zulauf wurden 250 g/h wässrige 3-Hydroxypropionsäure und 40 g/h wässriges Sulfolan (50gew.-%ig) in den Reaktor gefördert. Die wässrige 3-Hydroxypropionsäure hatte die folgende Zusammensetzung:

- 30 20,1 Gew.-% Wasser,  
2,2 Gew.-% Acrylsäure,  
1,3 Gew.-% oligomere Acrylsäure,  
52,6 Gew.-% 3-Hydroxypropionsäure,  
21,5 Gew.-% oligomere 3-Hydroxypropionsäure,  
0,0220 Gew.-% 2-Furfural,  
0,0031 Gew.-% Glyoxal,  
0,0015 Gew.-% Benzaldehyd und  
0,0021 Gew.-% Crotonaldehyd

35 Das wässrige Sulfolan enthielt zur Polymerisationsinhibierung zusätzlich 0,1 Gew.-% Phenothiazin und 0,5 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

40 Durch den Zwangsumlaufentspannungsverdampfer wurde der Reaktorinhalt im Kreis gefördert. Vor dem Druckhalteventil betrug der Druck 1,4 bar. Die Temperatur im Reaktor betrug 180°C.

Der Druck am Kopf der Rektifikationskolonne betrug 150 mbar. Der Brüden wurde mittels eines Kühlers kondensiert und teilweise als Rücklauf in die Rektifikationskolonne zurückgeführt und teilweise ausgeschleust. Es wurden 296 g/h Kondensat ausgeschleust. Das Kondensat hatte die folgende Zusammensetzung:

5

37,1 Gew.-% Wasser,  
62,6 Gew.-% Acrylsäure,  
<0,0001 Gew.-% 3-Hydroxypropionsäure und  
<0,1 Gew.-% Sulfolan

10

Unterhalb und oberhalb der Streckmetallpackung wurden jeweils 12 g/h einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl dosiert.

Weiterhin wurden 15 g/h einer Lösung von Phenothiazin und Hydrochinonmonomethylether in Acrylsäure in das Kondensat dosiert. Die Lösung enthielt 2 Gew.-% Phenothiazin und 4 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

15

Aus dem Reaktor wurden 25 g/h Rückstand ausgeschleust.

Nach 126 h Betrieb wurde im unteren Teil der Kolonne starke Polymerbildung in der Packung festgestellt.

20

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Die wässrige 3-Hydroxypropionsäure wurde vor der Dehydratisierung chemisch behandelt. Die eingesetzte wässrige 3-Hydroxypropionsäure hatte vor der chemischen Behandlung die folgende Zusammensetzung:

25

20,1 Gew.-% Wasser,  
2,2 Gew.-% Acrylsäure,  
1,3 Gew.-% oligomere Acrylsäure,  
52,6 Gew.-% 3-Hydroxypropionsäure,  
21,5 Gew.-% oligomere 3-Hydroxypropionsäure,  
0,0220 Gew.-% 2-Furfural,

30

0,0031 Gew.-% Glyoxal,  
0,0015 Gew.-% Benzaldehyd und  
0,0021 Gew.-% Crotonaldehyd

35

Die wässrige 3-Hydroxypropionsäure wurde mit 0,05 Gew.-% 2,4,6-Trihydroxypyrimidin (Barbitursäure), bezogen auf 3-Hydroxypropionsäure, versetzt und bei 45 °C für fünf Stunden gerührt.

40

Nach der chemischen Behandlung enthielt die wässrige 3-Hydroxypropionsäure 0,0026 Gew.-% 2-Furfural, weniger als 0,0005 Gew.-% Glyoxal, weniger als 0,0005 Gew.-% Benzaldehyd und weniger als 0,0005 Gew.-% Crotonaldehyd.

- 5 Die anschließende Dehydratisierung von 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure wurde in einem Reaktor mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und aufgesetzter Rektifikationskolonne durchgeführt.

10 Als Reaktor wurde ein 6 l Glasbehälter mit Doppelmantel eingesetzt. Die Flüssigkeitsmenge im Reaktor betrug ca. 2000 g. Der Reaktor ist gleichzeitig der Sumpf der Rektifikationskolonne.

15 Der Zwangsumlaufentspannungsverdampfer bestand aus einer Pumpe, einem Wärmetauscher und einem Druckhalteventil. Der Reaktorinhalt wurde mittels der Pumpe über den Wärmetauscher und das Druckhalteventil im Kreis gefördert. Der Wärmetauscher wurde mittels Wärmeträgeröl beheizt. Die Temperatur im Reaktor wurde über die Temperatur des Wärmeträgeröls geregelt.

20 Die Rektifikationskolonne hatte einen Innendurchmesser von 50 mm und wurde elektrisch begleitbeheizt. Die Rektifikationskolonne hatte eine Streckmetallpackungen mit einer Länge von 50cm (MONTZ Pak Typ BSH-750; Julius Montz GmbH; Hilden; Deutschland).

Als Zulauf wurden 250 g/h der chemisch behandelten wässrige 3-Hydroxypropionsäure und 40 g/h wässriges Sulfolan (50gew.-%ig) in den Reaktor gefördert.

- 25 Das wässrige Sulfolan enthielt zur Polymerisationsinhibierung zusätzlich 0,1 Gew.-% Phenothiazin und 0,5 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

30 Durch den Zwangsumlaufentspannungsverdampfer wurde der Reaktorinhalt im Kreis gefördert. Vor dem Druckhalteventil betrug der Druck 1,4 bar. Die Temperatur im Reaktor betrug 180°C.

35 Der Druck am Kopf der Rektifikationskolonne betrug 150 mbar. Der Brüden wurde mittels eines Kühlers kondensiert und teilweise als Rücklauf in die Rektifikationskolonne zurückgeführt und teilweise ausgeschleust. Es wurden 293 g/h Kondensat ausgeschleust. Das Kondensat hatte die folgende Zusammensetzung:

36,1 Gew.-% Wasser,  
62,9 Gew.-% Acrylsäure,  
<0,0001 Gew.-% 3-Hydroxypropionsäure und  
<0,1 Gew.-% Sulfolan

- 40 Unterhalb und oberhalb der Streckmetallpackung wurden jeweils 12 g/h einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl dosiert.

Weiterhin wurden 15 g/h einer Lösung von Phenothiazin und Hydrochinonmonomethylether in Acrylsäure in das Kondensat dosiert. Die Lösung enthielt 2 Gew.-% Phenothiazin und 4 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

5

Aus dem Reaktor wurden 26 g/h Rückstand ausgeschleust. Nach 450 h Betrieb wurde keine Polymerbildung in der Packung festgestellt.



## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Dehydratisierung von wässriger 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure in flüssiger Phase, wobei wässrige Acrylsäure kontinuierlich aus der flüssigen Phase abdestilliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die 3-Hydroxypropionsäure durch Fermentation erzeugt wird, die 3-Hydroxypropionsäure aus der Fermentationsbrühe abgetrennt wird und die Gesamtmenge an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure vor der Dehydratisierung unter 10 0,02 Gew.-% gesenkt wird.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an 2-Furfural, Glyoxal, Benzaldehyd und Crotonaldehyd in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure um mindestens 25% gesenkt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an 20 2-Furfural in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure vor der Dehydratisierung unter 0,005 Gew.-% gesenkt wird.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Glyoxal in der wässrigen 3-Hydroxypropionsäure vor der Dehydratisierung unter 0,001 Gew.-% gesenkt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Aldehyden durch eine chemische Behandlung gesenkt wird.
- 30 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Behandlung bei einer Temperatur von mindestens 30°C durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Behandlung für eine Dauer von 20 bis 60 Minuten durchgeführt wird.
- 35 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur chemische Behandlung 2,4,6-Trihydroxypyrimidin verwendet wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydratisierung kontinuierlich durchgeführt wird.
- 40 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase von 5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels enthält.

11. Verfahren gemäß Ansprüche 10, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ein aprotisch-polares Lösungsmittel ist.
- 5 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das aprotisch-polare Lösungsmittel Sulfolan ist.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Acrylsäure mittels einer Rektifikationskolonne 2 abgetrennt wird.
- 10 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Acrylsäure mittels einer Rektifikationskolonne 3 in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase aufgetrennt wird.
- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der Rektifikationskolonne 3 ein Schleppmittel verwendet wird.
- 20 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der wässrigen Acrylsäure und die Auftrennung der wässrigen Acrylsäure in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase in einer Rektifikationskolonne 4 durchgeführt wird, wobei die Abtrennung der wässrigen Acrylsäure aus der flüssigen Phase unterhalb eines Seitenabzugs in der Rektifikationskolonne 4 erfolgt, die Auftrennung der wässrigen Acrylsäure in eine acrylsäurereiche Phase und eine wasserreiche Phase oberhalb des Seitenabzugs erfolgt und die acrylsäurereiche Phase am Seitenabzug flüssig entnommen wird.
- 25 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Rektifikationskolonne 4 eine Trennwandkolonne ist, wobei sich der Zulauf zur Rektifikationskolonne 4 und der Seitenabzug der Rektifikationskolonne 4 auf unterschiedlichen Seiten der Trennwand befinden.
- 30 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene acrylsäurereiche Phase durch Kristallisation gereinigt wird.
- 35 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Mutterlauge der Kristallisation unterhalb des Seitenabzugs in die Rektifikationskolonne 4 zurückgeführt wird.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/055465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C12P7/40 C12P7/42 C07C51/377 C07C57/04 C07C51/42  
 C07C51/487  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)  
 C12P C07C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	wo 2015/036278 AI (BASF SE [DE] ) 19 March 2015 (2015-03-19)	1-4,9-19
Y	page 4, line 16 - page 14, line 16; Claims ; exampl es	1-7
Y	----- DE 101 38 150 AI (BASF AG [DE] ) 13 February 2003 (2003-02-13) paragraphs [0024] , [0025]	1-7
Y	----- wo 03/095410 AI (BASF AG [DE] ; FUCHS EBERHARD [DE] ; MARTAN HANS [DE] ; MUELLER-ENGEL KLA) 20 November 2003 (2003-11-20) page 22, line 18 - page 23, line 8	1-7
Y	----- wo 2004/007065 AI (BASF AG [DE] ) 22 January 2004 (2004-01-22) page 12, line 10 - page 13, line 40	1-7
	----- -/- .	

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  3 May 2016	Date of mailing of the international search report  11/05/2016
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Boeker, Ruth
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/055465
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	EP 0 717 029 A2 (BASF AG [DE] ) 19 June 1996 (1996-06-19) <b>Cl aims</b> -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/EP2016/055465</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015036278	AI	19-03-2015	NONE
-----			
DE 10138150	AI	13-02-2003	AT 486836 T 15-11-2010
			BR 0211582 A 13-07-2004
			CN 1538948 A 20-10-2004
			DE 10138150 AI 13-02-2003
			EP 1417164 A2 12-05-2004
			US 2004236049 AI 25-11-2004
			WO 03014172 A2 20-02-2003
-----			
WO 03095410	AI	20-11-2003	AT 318254 T 15-03-2006
			AU 2003232246 AI 11-11-2003
			BR 0309575 A 09-02-2005
			CN 1656054 A 17-08-2005
			DE 10220494 AI 20-11-2003
			EP 1506153 AI 16-02-2005
			JP 4490259 B2 23-06-2010
			JP 2005529917 A 06-10-2005
			US 2005096445 AI 05-05-2005
			WO 03095410 AI 20-11-2003
-----			
WO 2004007065	AI	22-01-2004	AU 2003249995 AI 02-02-2004
			US 2004068070 AI 08-04-2004
			WO 2004007065 AI 22-01-2004
-----			
EP 0717029	A2	19-06-1996	CA 2164556 AI 15-06-1996
			CN 1136553 A 27-11-1996
			CZ 9503291 A3 17-07-1996
			DE 59507043 D1 18-11-1999
			EP 0717029 A2 19-06-1996
			JP H08208557 A 13-08-1996
			SG 52746 AI 28-09-1998
			US 5961790 A 05-10-1999
			US 6228227 B1 08-05-2001
-----			

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV.	C12P7/40	C12P7/42
	C07C51/487	
		C07C51/377
		C07C57/04
		C07C51/42
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfverfahren (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
C12P C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfverfahren 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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 2015/036278 AI (BASF SE [DE] ) 19. März 2015 (2015-03-19)	1-4,9-19
Y	Seite 4, Zeile 16 - Seite 14, Zeile 16; Ansprüche; Bei spi ele -----	1-7
Y	DE 101 38 150 AI (BASF AG [DE] ) 13. Februar 2003 (2003-02-13) Absätze [0024] , [0025] -----	1-7
Y	wo 03/095410 AI (BASF AG [DE] ; FUCHS EBERHARD [DE] ; MARTAN HANS [DE] ; MUELLER-ENGEL KLA) 20. November 2003 (2003-11-20) Seite 22, Zeile 18 - Seite 23, Zeile 8 -----	1-7
Y	wo 2004/007065 AI (BASF AG [DE] ) 22. Januar 2004 (2004-01-22) Seite 12, Zeile 10 - Seite 13, Zeile 40 ----- -/- .	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Mai 2016		11/05/2016
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  Boeker, Ruth

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 717 029 A2 (BASF AG [DE] ) 19. Juni 1996 (1996-06-19) Ansprüche -----	1-7

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/055465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015036278	AI	19-03-2015	KEINE
-----			
DE 10138150	AI	13-02-2003	AT 486836 T 15-11-2010
			BR 0211582 A 13-07-2004
			CN 1538948 A 20-10-2004
			DE 10138150 AI 13-02-2003
			EP 1417164 A2 12-05-2004
			US 2004236049 AI 25-11-2004
			WO 03014172 A2 20-02-2003
-----			
WO 03095410	AI	20-11-2003	AT 318254 T 15-03-2006
			AU 2003232246 AI 11-11-2003
			BR 0309575 A 09-02-2005
			CN 1656054 A 17-08-2005
			DE 10220494 AI 20-11-2003
			EP 1506153 AI 16-02-2005
			JP 4490259 B2 23-06-2010
			JP 2005529917 A 06-10-2005
			US 2005096445 AI 05-05-2005
			WO 03095410 AI 20-11-2003
-----			
WO 2004007065	AI	22-01-2004	AU 2003249995 AI 02-02-2004
			US 2004068070 AI 08-04-2004
			WO 2004007065 AI 22-01-2004
-----			
EP 0717029	A2	19-06-1996	CA 2164556 AI 15-06-1996
			CN 1136553 A 27-11-1996
			CZ 9503291 A3 17-07-1996
			DE 59507043 D1 18-11-1999
			EP 0717029 A2 19-06-1996
			JP H08208557 A 13-08-1996
			SG 52746 AI 28-09-1998
			US 5961790 A 05-10-1999
			US 6228227 B1 08-05-2001
-----			