

(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
14. Mai 2010 (14.05.2010)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/052079 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 57/07 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/062885

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2009 (05.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 043 609.7
10. November 2008 (10.11.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EVONIK RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschen-
allee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖLBL, Gerhard
[DE/DE]; Einsiedlerstrasse 87, 64579 Gernsheim (DE).

SIEGERT, Hermann [DE/DE]; Burkhardtstr. 38, 64342
Seeheim-Jugenheim (DE).

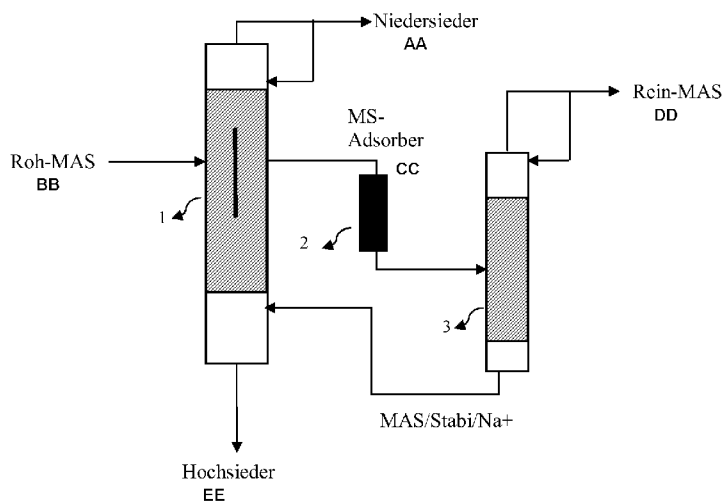
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REDUCING THE WATER CONTENT IN (METH)ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES WASSERGEHALTS IN (METH)ACRYLSÄURE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anhydrous (meth)acrylic acid. The dehydration process can be carried out by treatment with adsorptive drying agents, for example with molecular sieve and/or by a reaction with a reagent, for example methacrylic anhydride.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreier (Meth)acrylsäure. Man kann die Entwässerung durch Behandlung adsorptiven Trocknungsmitteln, wie z.B. mit Molekularsieb und/oder durch die Reaktion mit einem Reagenz, wie z.B. Methacrylsäureanhydrid, durchführen.

Figur 1: Einsatz eines Molsiebes in Kombination mit einer Trennwandkolonne
FF

- AA Low boiler
- BB Raw MAA
- CC MA absorber
- DD Pure MAA
- EE High boiler
- FF Use of a molecular sieve in combination with a dividing wall column



WO 2010/052079 A2



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Verfahren zur Reduzierung des Wassergehalts in (Meth)acrylsäure

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Wassergehalts in (Meth)acrylsäure.

Stand der Technik

Die Entfernung von Wasser aus organischen Medien, insbesondere aus polymerisierbaren organischen Medien mittels Adsorption an Trocknungsmitteln, z.B. Molsieben oder durch chemische Umsetzung mittels Reagenzien, z.B. Anhydriden oder anderen hygroskopischen Reagenzien kann als Stand der Technik erachtet werden. Ebenso sind verschiedene Rektifikationsvarianten, z. Teil auch mit Einsatz eines Schleppmittels hinreichend beschrieben bzw. patentrechtlich geschützt.

Zur Trocknung mittels Trocknungsmitteln, wie z.B. Molsieben oder mittels Reagenzien siehe: Autorenkollektiv Becker, H. u. a.: Organikum. – Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, 18. Auflage

US-PS 3,414,485 beschreibt die Wiedergewinnung von Methacrylsäure aus wässrigen Lösungen durch Extraktion mittels Xylol, Phasentrennung und anschließender Destillation. Der Gehalt an MAS ist größer als 99%.

US-PS 3,985,153 beschreibt als Extraktionsmittel eine Mischung aus Methylethylketon und Xylol. In dieser Mischung reichert sich Methacrylsäure an.

US-PS 4,142,058 beschreibt als Extraktionsmittel eine Mischung aus Methylmethacrylat und Xylol.

US 2004/0267050 (Rohm & Haas) beschreibt die Reinigung von Methacrylsäure durch Destillation.

In einer ersten Säule werden die leichtflüchtigen Komponenten entfernt, in einer zweiten Säule die schwerer flüchtigen Komponenten. Durch Seitenabzug des Produkts erreicht man einen Wassergehalt von weniger als 0,05%.

Bisherige am Markt erhältliche (Meth)acrylsäure-Qualitäten weisen einen Wassergehalt von bis zu 0,2 Gew.-% auf. Dieser hohe Wassergehalt bereitet bei der Polymerisation von polymerisierbaren Gemischen, die (Meth)acrylsäure als Monomer oder als Comonomer enthalten, zunehmend Probleme und ist daher unerwünscht.

Aufgabe

Es bestand die Aufgabe, ein weiteres Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, polymerisierbare Verbindungen, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, mit einem möglichst geringen Wassergehalt zur Verfügung zu stellen. Das Verfahren sollte ferner schonend ausgeführt werden, damit man mit möglichst wenig Polymerisationsinhibitor auskommt. Ferner sollte der apparative Aufwand möglichst gering sein. Der Wassergehalt sollte beispielsweise 300 Gew.-ppm möglichst nicht überschreiten.

Lösung

Gegenüber dem Stand der Technik hebt sich die Erfindung dadurch ab, dass zur Reduktion des Wassergehaltes in (Meth-)Acrylsäure eine Kombination aus Adsorption an Trocknungsmitteln, wie z.B. Molsieben (Zeolithen) und Rektifikation

(Variante 1) bzw. eine chemische Umsetzung mit Reagenzien, wie z.B. (Meth)acrylsäureanhydrid (MAAH) und Rektifikation beschrieben wird. (Variante 2)

Dies hat zum Vorteil, dass die Entfernung des Wassers und eine weitere Aufarbeitung in einem Schritt erfolgen. Die dargestellten Verschaltungen ermöglichen es, Wasser an Trocknungsmitteln, wie z.B. Molsieb zu adsorbieren bzw. mittels Reagenzien, wie z.B. MAAH chemisch umzusetzen und gleichzeitig mittels eines destillativen Schrittes Verunreinigungen aus dem Trocknungsmittel, wie z.B. Kationen oder gelbfärbende Komponenten aus einem Molsieb bzw. überschüssiges, nicht umgesetztes Reagenz, wie z.B. MAAH, die daraus entstandenen Hydrolyseprodukte, wie z.B. Carbonsäuren oder gelbfärbende organische Nebenprodukte, abzutrennen.

Als Trocknungsmittel werden kommerziell erhältliche Typen an Molekularsieb eingesetzt, die beispielsweise von der Merck KGaA, Darmstadt, vertrieben werden. Weitere, einsetzbare Molekularsiebe werden in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 17, Seite 9 - 18 (4. Auflage, 1979) oder in Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, Volume 39, Seite 625 - 655 (6. Auflage, 2003) beschrieben.

Als Trocknungsmittel kommen unter anderem ferner in Betracht:
Zeolithe, Aluminiumoxide, Kupfersulfat, wasserfrei, Zinkchlorid, Calciumchlorid, Calciumoxid, Natriumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumsulfat, wasserfrei, Natriumsulfat, konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat oder Phosphorpentoxid.

Als Reagenz zur Umsetzung des Wassers mittels chemischer Reaktion wird ein (Meth)acrylsäureanhydrid (MAAH) von der Evonik Röhm GmbH in Darmstadt erhältlichler Qualität verwendet. Sie hat die folgende Zusammensetzung:

- MAAH > 94,0 Gew.-%
- Organische Verunreinigungen < 6 Gew.-%
- Stabilisiert mit 2.000 ppm 2,4-Dimethyl-6-tert-Butylphenol

Als Reagenzien zur chemischen Umsetzung des Wassers können unter anderem ferner genannt werden:

Carbonsäureanhydride der gesättigten Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und andere Homologe der gesättigten aliphatischen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und andere Homologe der ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride („Mischanhydride“) aus zwei unterschiedlichen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, des weiteren Schwefeltrioxid, Thionylchlorid, Carbonsäurehalogenide, Alkalimetalle, Alkalihydride oder Alkoholate.

Die Polymerisationsinhibitoren

Polymerisationsinhibitoren sind bereits bekannt. So können beispielsweise 1,4-Dihydroxybenzole zur Stabilisierung zugegeben werden. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (II) wiedergeben



worin gilt:

R^1 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; n eine ganze Zahl im

Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und R^2 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (III) beschreiben



worin

R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist. Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (IV) eingesetzt.

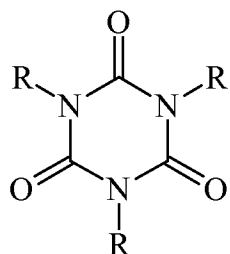


worin

R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propionsäureester mit 1 bis 4 wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit

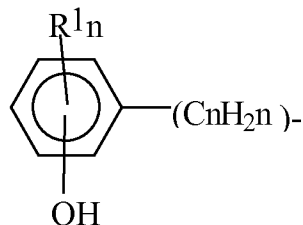
eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen sterisch gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (V) dar:



(V)

mit R = Verbindung der Formel (VI)



(VI)

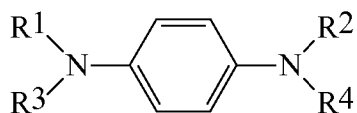
worin



mit $n = 1$ oder 2 ist.

Eine weitere Gruppe von bekannten Inhibitoren sind Amine, insbesondere sterisch gehinderte Amine.

Zu diesen gehören insbesondere Phenylendiamine, die durch Formel (VII) darstellbar sind



(VII),

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig Wasserstoff sowie Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Reste mit jeweils bis zu 40, vorzugsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff ist. Beispielhafte p-Phenylendiamine umfassen p-Phenylendiamin worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff sind; N-Phenyl-N'-alkyl-p-phenylendiamine wie beispielsweise, N-Phenyl-N'-methyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-propyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-butyl-p-phenylendiamine, N-Phenyl-N'-isobutyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-tert-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-pentyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-hexyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1-methylhexyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin; N-Phenyl-N',N'-dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N-Phenyl-N',N'-dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-diethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-di-n-butyl-p-phenylendiamin N-Phenyl-N',N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-methyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin; N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und N,N'-Diethyl-p-phenylendiamin; N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diisobutyl-p-phenylendiamin; N,N'-Diaryl-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin; N,N,N'-Trialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N,N'-Trimethyl-p-phenylendiamin, N,N,N'-Triethyl-p-phenylendiamin.

Darüber hinaus bilden Phenazin-Farbstoffe eine weitere bevorzugte Gruppe. Diese umfassen insbesondere Indulin und Nigrosin. Nigrosin entsteht durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metallischem Eisen und FeCl_3 . Hierbei sind alkohollösliche Anilinfarbstoffe bevorzugt, die beispielsweise 5 Benzolkerne umfassen können, wie Dianilido-N,N-diphenylphenosafranin. Diese Stoffe sind weithin bekannt und können kommerziell erhalten werden.

Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert. butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxopropoxymethyl]1,3-propandylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris (3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H) trion, tert.-Butyl-3,5-dihydroxybenzol oder Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD), wobei hiervon wiederum ganz besonders zweckmäßig Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol) ist.

Die genannten Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

Als Grundstabilisierung für ethylenisch ungesättigte Verbindungen können die genannten Verbindungen allein oder in Mischung von zwei oder mehr Verbindungen eingesetzt werden.

Die Roh(meth)acrylsäure

Die Roh(meth)acrylsäure hat folgende Zusammensetzung:

- > 95 Gew.-% Methacrylsäure (MAS)
- < 5 Gew.-% organische Verbindungen, z.B.: Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Hydroxyisobuttersäure
- < 3 Gew.-% Wasser
- >500 Einheiten APHA nach ASTM Standard D 1209

Die Messung der Zusammensetzung an Methacrylsäure und organischen Verbindungen kann sowohl mit einer gaschromatographischen als auch einer flüssigchromatographischen Methode erfolgen. Der Wassergehalt wird üblicherweise mittels einer Titration nach Karl-Fischer oder einer coulometrischen Bestimmung ermittelt. Die Messung des Gelbwertes ausgedrückt in APHA Einheiten erfolgt mittels eines Photometers gemäß ASTM Standard D 1209.

Die Rein(meth)acrylsäure

Die Rein(meth)acrylsäure hat dagegen die folgende Zusammensetzung:

- > 99,5 Gew.-% MAS
- < 0,5 Gew.-% organische Verbindungen, z.B.: Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Hydroxyisobuttersäure
- < 2.000 ppm Wasser, bevorzugt weniger als 1.000 Gew.-ppm Wasser und ganz besonders bevorzugt weniger als 300 Gew.-ppm Wasser
- < 20 Einheiten APHA nach ASTM Standard D 1209

Wobei die Messung der Zusammensetzung an Methacrylsäure und organischen Verbindungen, wie bei der Analytik der Roh(meth)acrylsäure, sowohl über eine gaschromatographische als auch eine flüssigchromatographische Methode erfolgen kann. Der Wassergehalt wird üblicherweise mittels einer Titration nach Karl-Fischer oder einer coulometrischen Bestimmung ermittelt. Die Messung des Gelbwertes ausgedrückt in APHA Einheiten erfolgt mittels eines Photometers gemäß ASTM Standard D 1209.

Figurenbeschreibung

In den nachfolgenden Figuren werden die möglichen Varianten am Beispiel von Methacrylsäure (MAS) und Molsieb (MS) als Trocknungsmittel bzw. Methacrylsäureanhydrid (MAAH) als Reagenz dargestellt.

Zur Entfernung des Wassers wird dazu ein Methacrylsäurestrom aus der Niedersiederkolonne (1) über ein Festbett (2) mit Molsieb (Zeolithe) geführt oder nach Zugabe einer ausreichenden Menge an MAAH durch einen Reaktor (2) geleitet. Zur Beschleunigung der Hydrolysereaktion des MAAH mit Wasser kann der Reaktor mit einem sauren Ionenaustauscher befüllt sein. Denkbar ist auch die Zugabe einer schwerflüchtigen Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Die Niedersiederkolonne (1) kann auch als Trennwandkolonne ausgeführt sein.

Die Varianten 1-4 unterscheiden sich dabei in der Ausgestaltung der Niedersiederkolonne. Als Niedersiederkolonne eignet sich eine Trennwandkolonne gleichermaßen wie eine Kolonne mit Seitenstromentnahme, vorzugsweise mit flüssigem Seitenabzug, wobei der Feed unterhalb des Seitenstromabzuges zugeführt wird.

Die wasserreduzierte MAS wird anschließend einer Hochsiederkolonne (3) zugeführt, um wesentlichen unerwünschte Komponenten, wie Stabilisatoren, Kationen (z.B.: Natrium) oder das Anhydrid zu entfernen und reine MAS über Kopf zu destillieren.

Die Varianten 5-10 unterscheiden sich zu den Varianten 1-4 in der Tatsache, dass die Entfernung des Wassers auch prinzipiell im Rücklauf der Hochsiederkolonne (3) durchgeführt werden kann. In diesem Fall kann auch die vorgeschaltete Niedersiederkolonne (1) nach herkömmlicher Weise (Abtriebskolonne) betrieben werden.

Die Varianten 11 und 12 zeigen die Möglichkeit auf, dass die Entfernung des Wassers in einem Seitenstromabzug, vorzugsweise mit flüssigem Seitenabzug, der Hochsiederkolonne stattfinden kann, wobei der Feed vorzugsweise unterhalb des Seitenstromabzuges zugeführt wird.

In Figur 13 und 14 wird schlussendlich noch die Möglichkeit aufgeführt, den Kopfabstrom der Hochsiederkolonne durch Adsorption an Molsieben oder chemischer Umsetzung mittels MAAH zu behandeln. Ein nachgeschaltetes Ionenaustauscherfestbett (4) sorgt dafür, dass evtl. aus dem Molsieb ausgelaugte und somit die Produktqualität störende Kationen adsorbiert werden. Optional kann auf diese auch verzichtet werden, wenn der Gehalt an Kationen tolerierbar erscheint.

Als Niedersieder kommen beispielsweise folgende Stoffe in Betracht:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Aceton und Wasser

Als Hochsieder kommen beispielsweise folgende Stoffe in Betracht:

Hydroxyisobuttersäure, MAS-Dimer, MAS-Oligomere, MAS-Polymere, Methacrylamid, Ammoniumhydrogensulfat, Schwefelsäure, Stabilisatoren und deren Abbauprodukte, Metallmethacrylate und Methacrylsäureanhydrid.

Bezugszeichenliste

Figur 1

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 2

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 3

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 4

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 5

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 6

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 7

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 8

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 9

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 10

- 1 Niedersiederkolonne
- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 11

- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 12

- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Figur 13

- 2 Festbettreaktor mit Molsieb
- 3 Hochsiederkolonne
- 4 Ionenaustauscherfestbett

Figur 14

- 2 Reaktor zur Umsetzung von Wasser mit MAAH
- 3 Hochsiederkolonne

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einem Schritt wird das Wasser durch Behandlung mit adsorptiven Trocknungsmitteln entfernt und in einem weiteren Schritt wird die (Meth)acrylsäure rektifiziert, wobei die Reihenfolge der Schritte auch umgekehrt sein kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Molekularsieb verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

4. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einem Schritt wird das Wasser durch Reaktion mit einem Reagenz entfernt und in einem weiteren Schritt wird die (Meth)acrylsäure rektifiziert, wobei die Reihenfolge der Schritte auch umgekehrt sein kann.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz Essigsäureanhydrid verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz SO_3 verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid verwendet.

9. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einem Schritt wird das Wasser durch Behandlung mit adsorptiven Trocknungsmitteln entfernt und in einem weiteren Schritt wird die (Meth)acrylsäure rektifiziert, wobei die Reihenfolge der Schritte auch umgekehrt sein kann und in einem zusätzlichen Schritt wird die (Meth)acrylsäure über einen Ionenaustauscher geführt.

10. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen mit einem Adsorptionsmittel behandelt und in einem zweiten Schritt wird die Rein(meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, daß

die erste Kolonne als Trennwandkolonne ausgeführt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Molekularsieb verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

14. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen mit einem Reagenz behandelt und in einem zweiten Schritt wird die Rein(meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

16. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

18. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid verwendet.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18,

dadurch gekennzeichnet, daß

die erste Kolonne als Trennwandkolonne ausgeführt ist.

20. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen mit einem Adsorptionsmittel behandelt und in einem zweiten Schritt wird die Rein(meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt.

21. Verfahren nach Anspruch 20,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Adsorptionsmittel Molekularsieb verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

23. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen mit einem Reagenz behandelt und in einem zweiten Schritt wird die Rein(meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt.

24. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

25. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

26. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

27. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid verwendet.

28. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen und in einem zweiten Schritt wird die vorgereinigte (Meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt und ein Teil der am Kopf anfallenden (Meth)acrylsäure wird mit Adsorptionsmittel behandelt und der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

29. Verfahren nach Anspruch 28,

dadurch gekennzeichnet, daß

die erste Kolonne als Trennwandkolonne ausgeführt ist.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Adsorptionsmittel Molekularsieb verwendet wird.

31. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

32. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder und die Hochsieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Seitenstrom der ersten Kolonne abgezogen und in einem zweiten Schritt wird die Rein(meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt und ein Teil der am Kopf anfallenden (Meth)acrylsäure wird mit einem Reagenz behandelt und der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

33. Verfahren nach Anspruch 32,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

34. Verfahren nach Anspruch 32,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

35. Verfahren nach Anspruch 32,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

36. Verfahren nach Anspruch 32,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid verwendet.

37. Verfahren nach Anspruch 32 bis 36,

dadurch gekennzeichnet, daß

die erste Kolonne als Trennwandkolonne ausgeführt ist.

38. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Kolonnensumpf der ersten Kolonne abgezogen und in einem zweiten Schritt wird die vorgereinigte (Meth)acrylsäure in einer zweiten Kolonne über Kopf abgetrennt und ein Teil der am Kopf anfallenden (Meth)acrylsäure wird mit Adsorptionsmittel behandelt und der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

39. Verfahren nach Anspruch 38,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Adsorptionsmittel Molekularsieb verwendet wird.

40. Verfahren nach Anspruch 38,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

41. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

in einer ersten Kolonne werden die Niedersieder von der Roh(meth)acrylsäure abgetrennt, die vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird im Kolonnensumpf der ersten Kolonne abgezogen und in einem zweiten Schritt wird die vorgereinigte (Meth)acrylsäure über Kopf abgetrennt und ein Teil der am Kopf anfallenden (Meth)acrylsäure wird mit einem Reagenz behandelt und der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

42. Verfahren nach Anspruch 41,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

43. Verfahren nach Anspruch 41,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

44. Verfahren nach Anspruch 41,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

45. Verfahren nach Anspruch 41,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid ist.

46. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

eine niedersiederfreie vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird in einer Kolonne von den Hochsiedern abgetrennt, im Seitenstrom der Kolonne wird die vorgereinigte Roh(meth)acrylsäure mit einem Adsorptionsmittel behandelt und wieder in die Kolonne zurückgeführt, die Rein(meth)acrylsäure wird über Kopf abgezogen.

47. Verfahren nach Anspruch 46,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Adsorptionsmittel Molekularsieb verwendet wird.

48. Verfahren nach Anspruch 46,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

49. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

eine niedersiederfreie vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird in einer Kolonne von den Hochsiedern abgetrennt, im Seitenstrom der Kolonne wird die vorgereinigte Roh(meth)acrylsäure mit einem Reagenz behandelt und wieder in die Kolonne zurückgeführt, die Rein(meth)acrylsäure wird über Kopf abgezogen.

50. Verfahren nach Anspruch 49,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

51. Verfahren nach Anspruch 49,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

52. Verfahren nach Anspruch 49,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

53. Verfahren nach Anspruch 49,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid ist.

54. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

eine niedersiederfreie vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird in einer Kolonne von den Hochsiedern abgetrennt, die Rein(meth)acrylsäure wird über Kopf abgezogen und mit einem Adsorptionsmittel behandelt. Ein Teil der unbehandelten Reinmethacrylsäure wird der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

55. Verfahren nach Anspruch 54,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Adsorptionsmittel Molekularsieb verwendet wird.

56. Verfahren nach Anspruch 54

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Trocknungsmittel Aluminiumoxid verwendet

57. Verfahren nach Anspruch 55 oder 56

dadurch gekennzeichnet, daß

die wasserfreie (Meth)acrylsäure einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen wird, indem sie über ein Ionenaustauscherbett geführt wird.

58. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser,

gekennzeichnet durch folgende Schritte

eine niedersiederfreie vorgereinigte (Meth)acrylsäure wird in einer Kolonne von den Hochsiedern abgetrennt, die Rein(meth)acrylsäure wird über Kopf abgezogen und mit einem Reagenz behandelt. Ein Teil der unbehandelten Reinmethacrylsäure wird der Kolonne als Rücklauf aufgegeben.

59. Verfahren nach Anspruch 58,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz (Meth)acrylsäureanhydrid ist.

60. Verfahren nach Anspruch 58,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz Essigsäureanhydrid ist.

61. Verfahren nach Anspruch 58,

dadurch gekennzeichnet daß

das Reagenz SO_3 ist.

62. Verfahren nach Anspruch 58,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Reagenz (Meth)acrylsäurechlorid ist.

63. (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser, erhältlich nach einem Verfahren der Patentansprüche 1 bis 62.

64. (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser, erhältlich nach einem Verfahren der Patentansprüche 1 bis 62

dadurch gekennzeichnet, daß

der Wassergehalt kleiner als 2.000 Gew.-ppm ist.

65. (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser, erhältlich nach einem Verfahren der Patentansprüche 1 bis 62

dadurch gekennzeichnet, daß

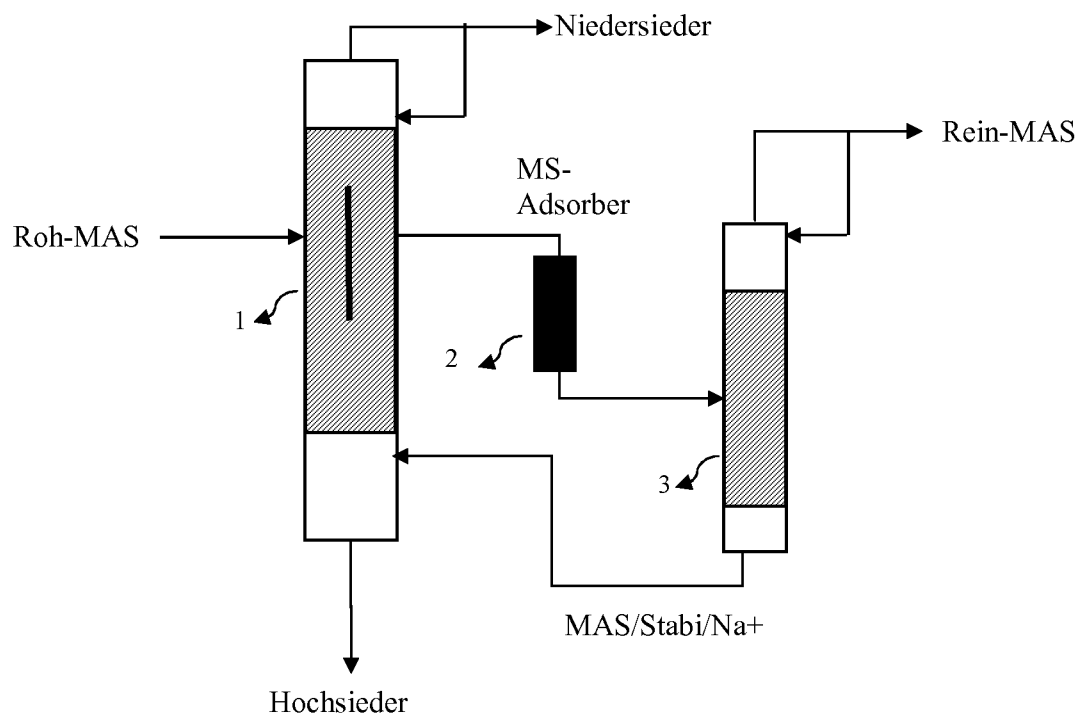
der Wassergehalt kleiner als 1.000 Gew.-ppm ist.

66. (Meth)acrylsäure mit verringertem Gehalt an Wasser, erhältlich nach einem Verfahren der Patentansprüche 1 bis 62

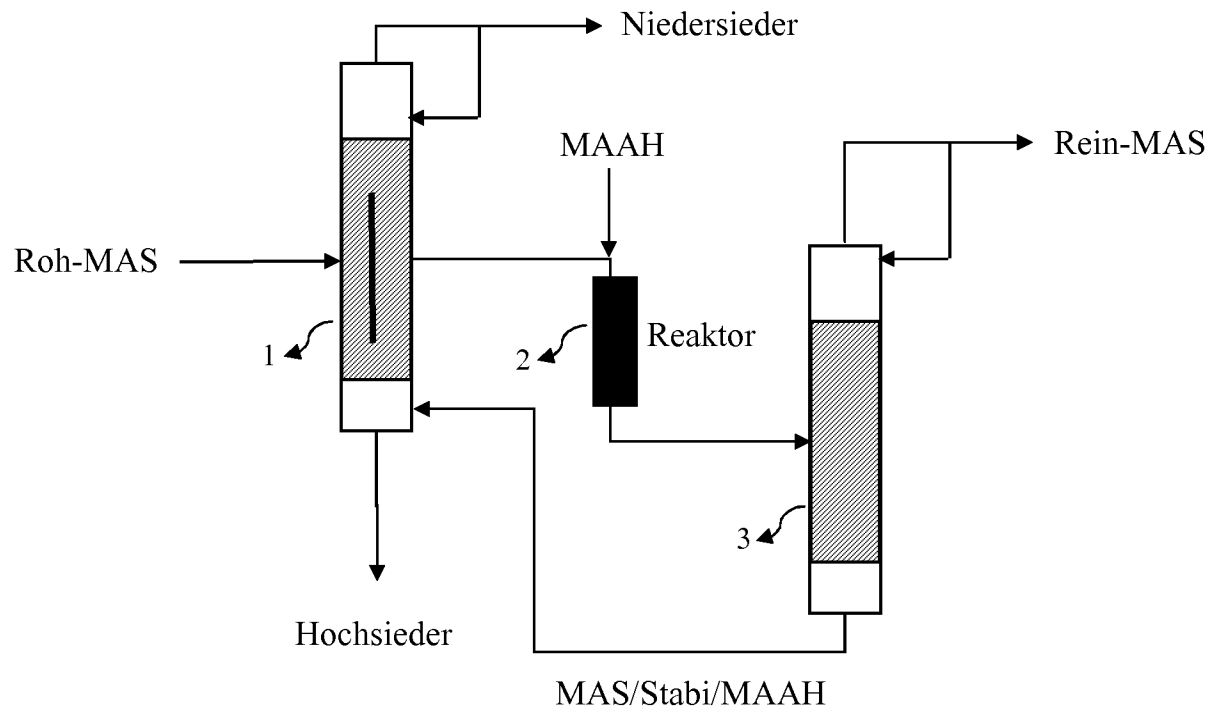
dadurch gekennzeichnet, daß

der Wassergehalt kleiner als 300 Gew.-ppm ist.

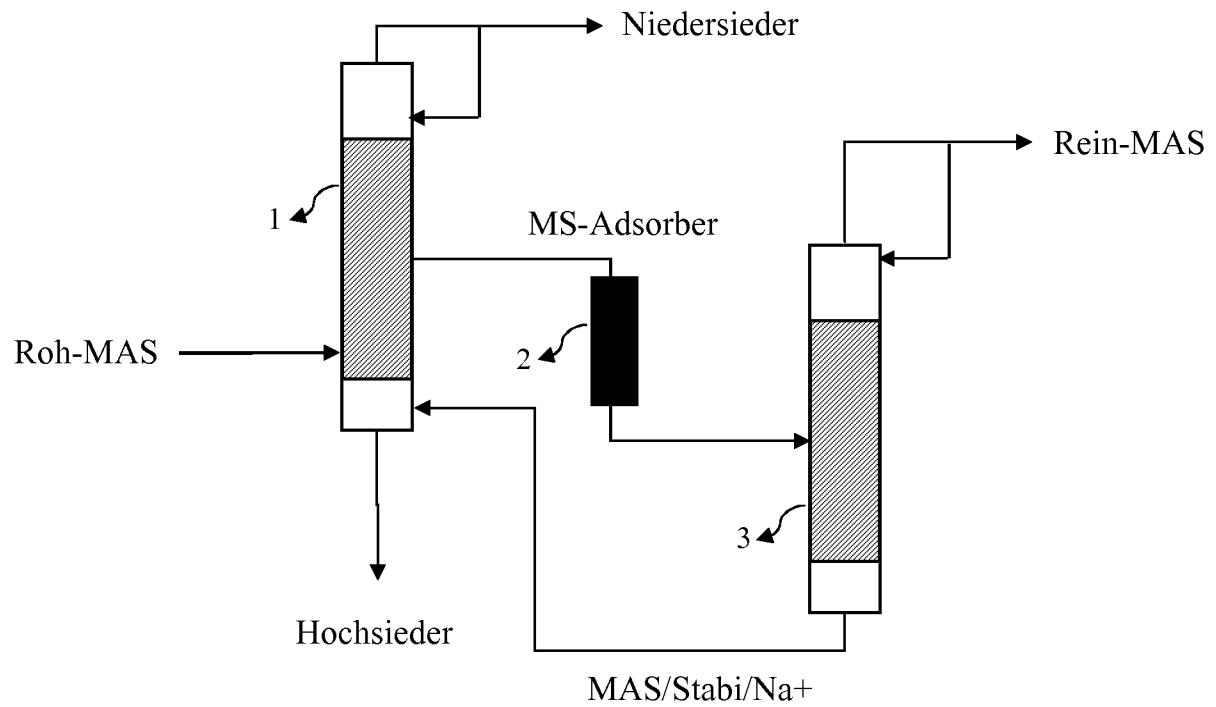
67. Methacrylsäure, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 62.



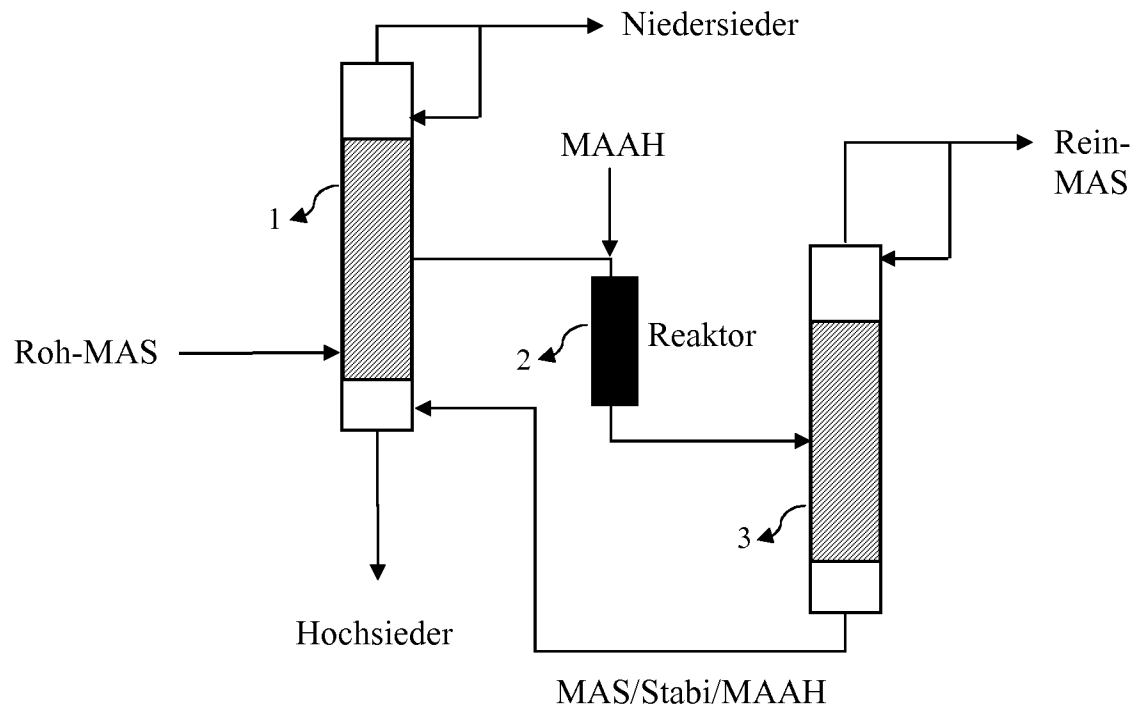
Figur 1: Einsatz eines Molsiebes in Kombination mit einer Trennwandkolonne



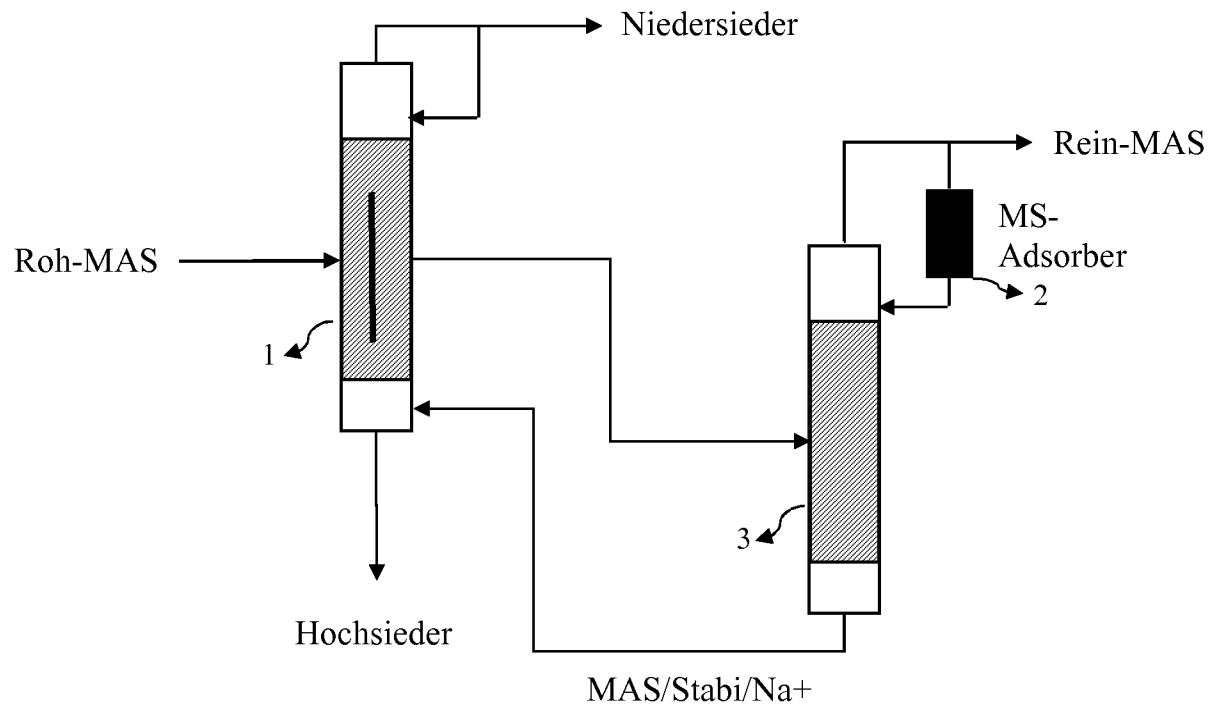
Figur 2: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH in Kombination mit einer Trennwandkolonne



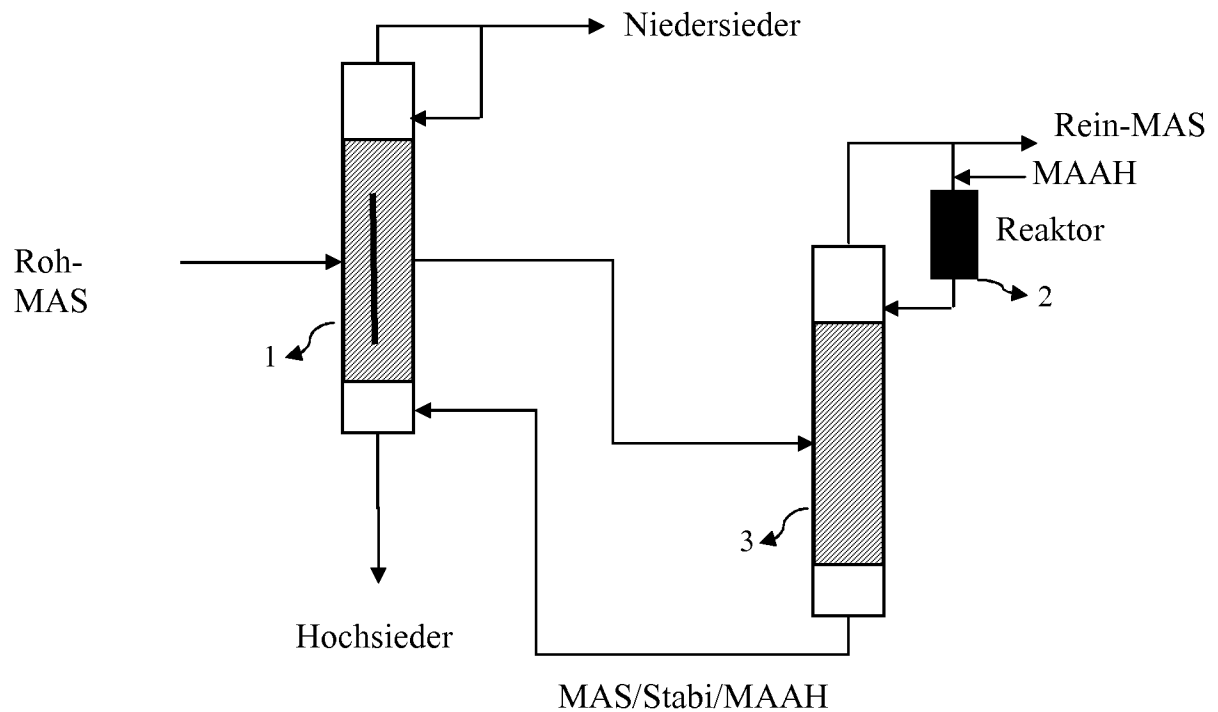
Figur 3: Einsatz eines Molsiebes in Kombination mit einer Seitenstromentnahme aus der Niedersiederkolonne.



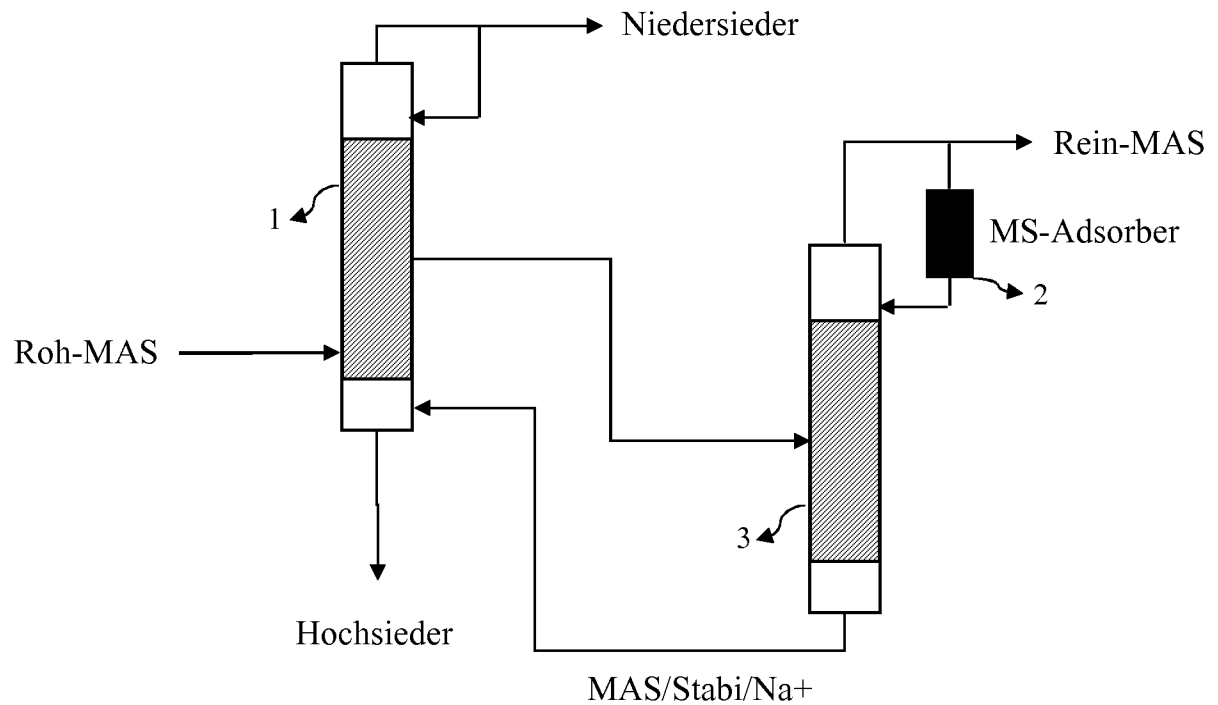
Figur 4: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH in Kombination mit einer Seitenstromentnahme aus der Niedersiederkolonne.



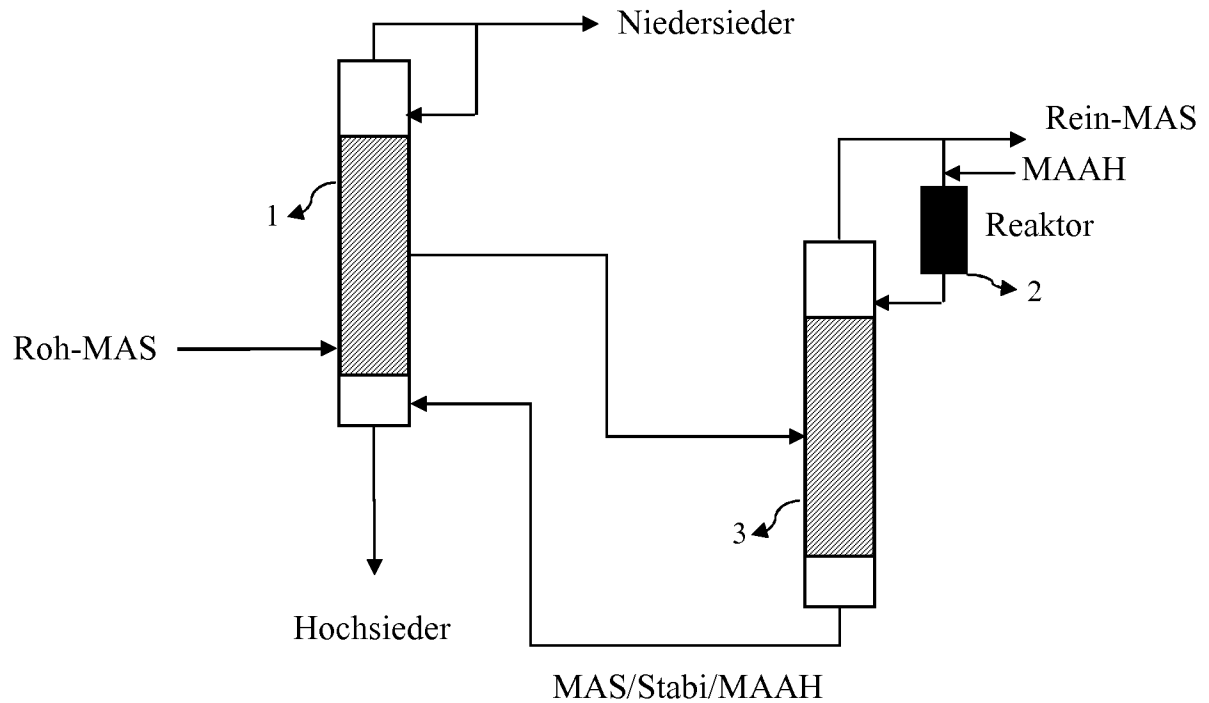
Figur 5: Einsatz eines Molsiebes im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch eine Trennwandkolonne sein kann.



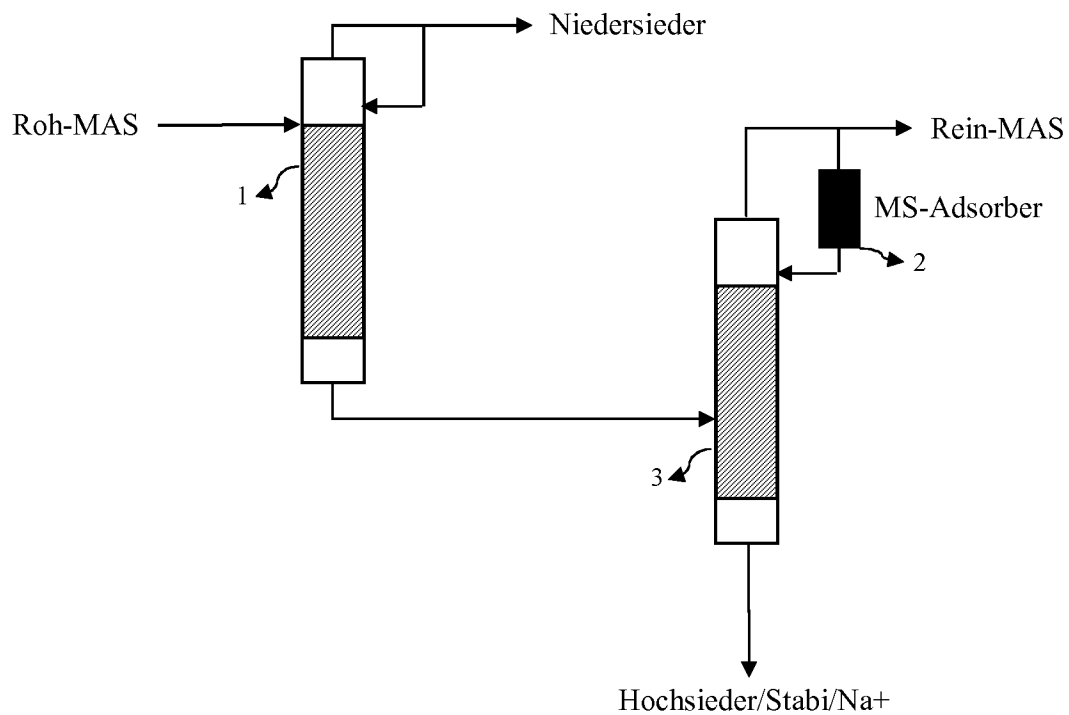
Figur 6: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch eine Trennwandkolonne sein kann.



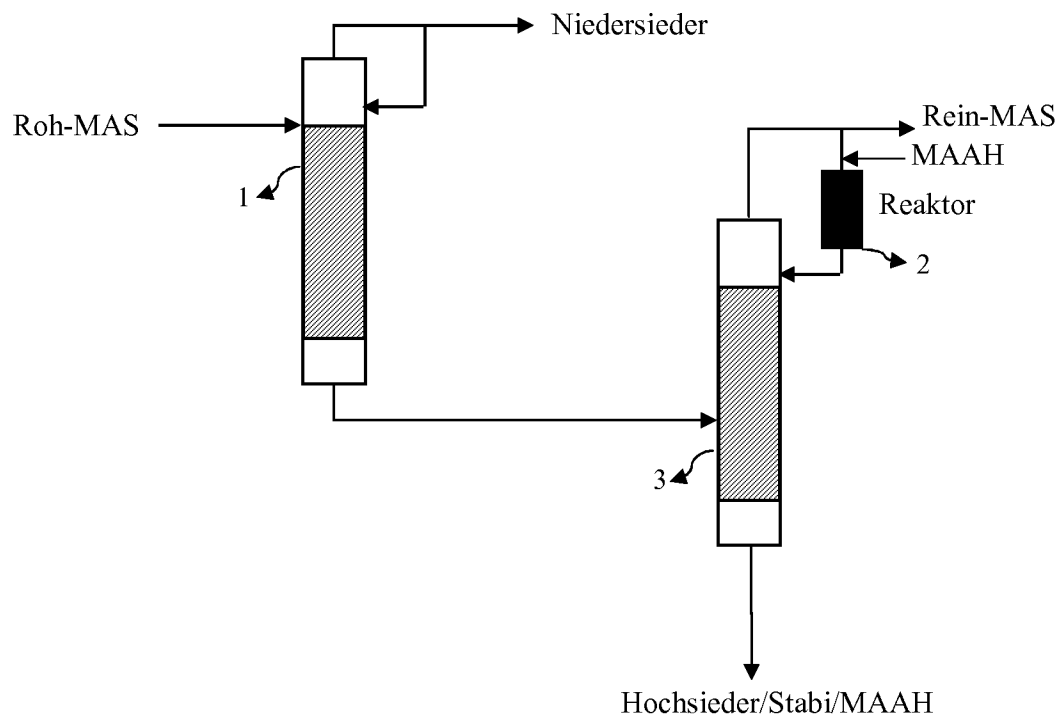
Figur 7: Einsatz eines Molsiebes im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch eine Seitenstromkolonne sein kann.



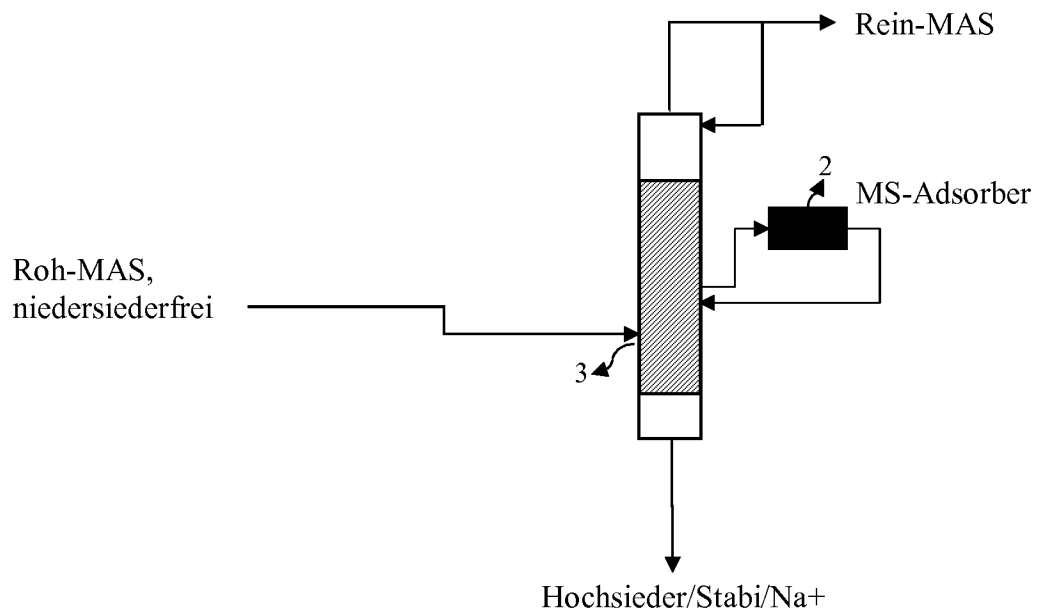
Figur 8: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch eine Seitenstromkolonne sein kann.



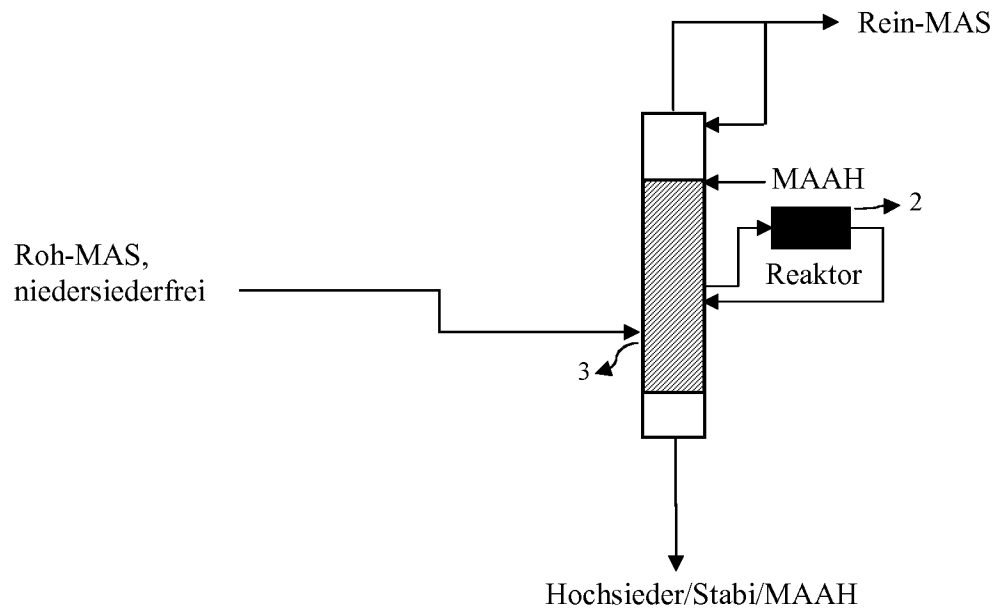
Figur 9: Einsatz eines Molsiebes im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch herkömmliche Kolonne sein kann.



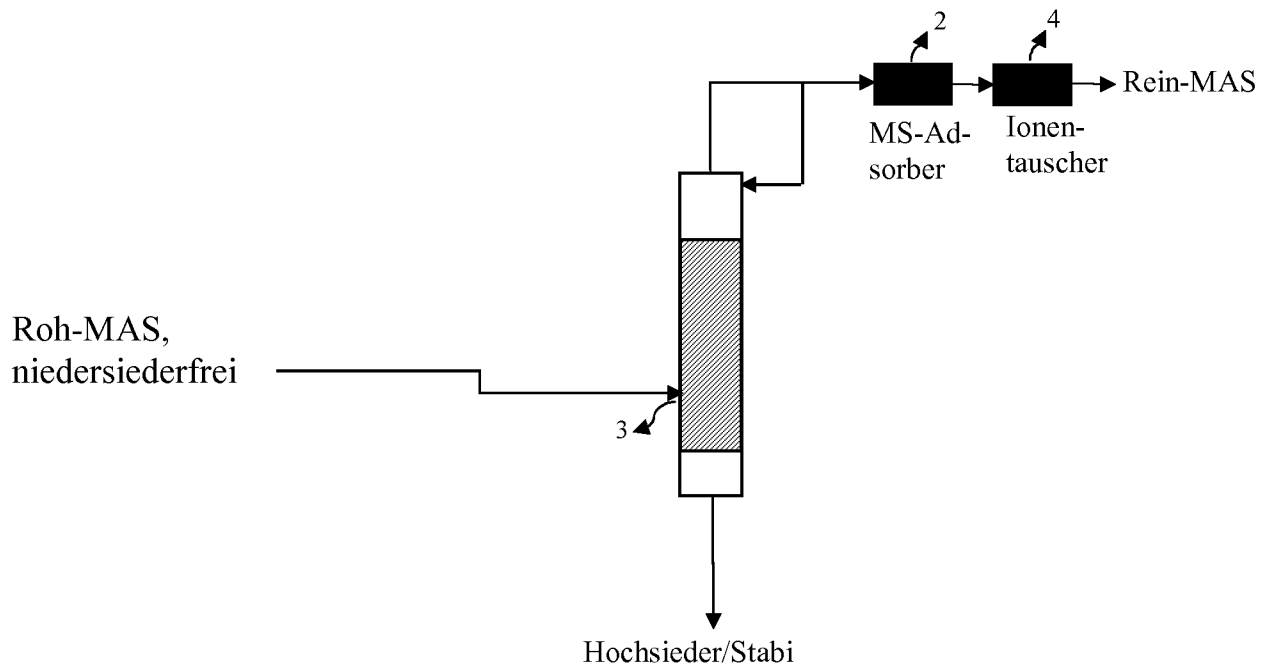
Figur 10: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH im Rücklauf der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer Niedersiederkolonne, die auch herkömmliche Kolonne sein kann.



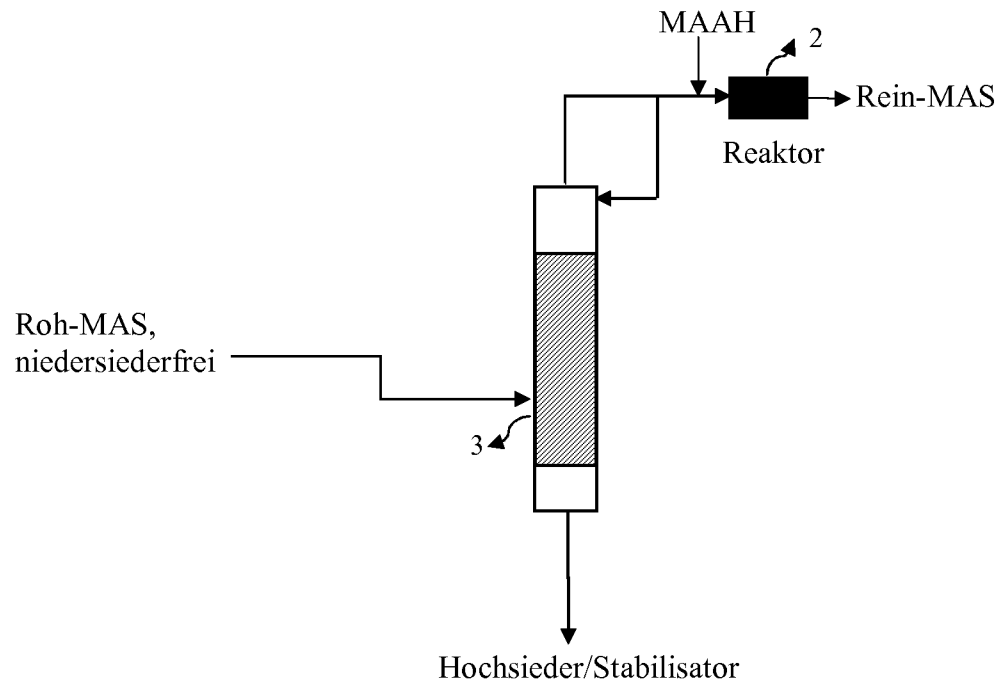
Figur 11: Einsatz eines Molsiebes im Seitenstrom der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer beliebigen Niedersiederabtrennung



Figur 12: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH im Seitenstrom der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer beliebigen Niedersiederabtrennung



Figur 13: Einsatz eines Molsiebes im Produktstrom der Reinkolonne mit nachgeschalteten Ionenaustauscher oder Reaktor mit oder ohne Kombination einer beliebigen Niedersiederabtrennung.



Figur 14: Einsatz eines Reaktors zur Umsetzung von Wasser mit MAAH im Produktstrom der Reinkolonne mit oder ohne Kombination einer beliebigen Niedersiederabtrennung.