

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 51/50, 51/44, 57/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47482</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. September 1999 (23.09.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01414</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1999 (04.03.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 10 962.8 13. März 1998 (13.03.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestrasse 30, D-68165 Mannheim (DE). HERBST, Holger [DE/DE]; Radolfstrasse 7a, D-67227 Frankenthal (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheimer Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: RECTIFICATION OF (METH)ACRYLIC ACID WITH THE ADDITION OF A TENSIDE</p> <p>(54) Bezeichnung: REKTIFIKATION VON (METH)ACRYLSÄURE UNTER ZUSATZ EINES TENSIDS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for rectifiably separating (meth)acrylic acid from a mixture containing as its main constituents (meth)acrylic acid and an organic liquid with a higher boiling point than (meth)acrylic acid. According to said method, a tenside is added.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden Gemisch, bei dem ein Tensid zugesetzt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

REKTIFIKATION VON (METH)ACRYLSÄURE UNTER ZUSATZ EINES TENSIDS

5 Gemisch

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren der
10 rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem
(Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende
organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden Gemisch

(Meth)acrylsäure wird als verkürzte Schreibweise verwendet und
15 steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

(Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist
insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschie-
densten Anwendungsgebiete, z.B. Verwendung als Klebstoffe, von
20 Bedeutung.

Unter anderem ist (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasen-
oxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkenalen erhält-
lich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist
25 (Meth)acrylsäure z.B. durch katalytische Gasphasenoxidation von
Propan, Propen, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyral-
dehyd oder Methacrolein erhältlich. Als Ausgangsverbindungen sind
aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche
C₃-/C₄-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst in-
30 termediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methylether des
tert.-Butanols.

Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit Inertgasen wie
Stickstoff, CO, CO₂, gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Was-
35 serdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Tempe-
raturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöh-
tem Druck über übergangsmetallische (z.B. Mo, V, W und/oder Fe
enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die
(Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z.B. DE-A 4 405 059, EP-A 253
40 409, EP-A 92 097, DE-A 44 31 957, DE-A 44 31 949, CN-A 11 053 52
und WO 97/36849).

Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasen-
oxidation erfolgreicher Parallel- und Folgereaktionen sowie auf-
45 grund der mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der
katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acryl-
säure sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, das im wesentli-

chen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte enthält, aus welchem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß. Neben von (Meth)acrylsäure vergleichsweise einfach zu entfernenden und bei Folgeverwendungen der (Meth)acrylsäure weniger
5 störenden Nebenprodukten wie z.B. Essigsäure, enthält das Reaktionsgasgemisch häufig auch mit (Meth)acrylsäure eng verwandte und daher von (Meth)acrylsäure schwer abtrennbare niedere Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural und Crotonaldehyd
10 sowie zusätzlich gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid (bezogen auf die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure beträgt die Gesamtmenge dieser, bei Folgeverwendungen häufig erheblich störenden, Nebenkomponenten in der Regel ≤ 2 Gew.-%, meist $\geq 0,05$ Gew.-%).

15

Die DE-A 44 36 243 betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem
20 man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert, indem man der Absorptionskolonne eine
25 über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungstemperatur erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht, und aus dem (Meth)acrylsäure und das Absorptionsmittel (Absorbens) als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile ent-
30 haltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne (Absorbat) die (Meth)acrylsäure rektifikativ abtrennt. Die dabei erhältliche (Meth)acrylsäure wird als Roh-(Meth)acrylsäure bezeichnet. Sie weist in der Regel eine Reinheit > 98 Gew.-% auf.

35 Als hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit (Absorbens) faßt die DE-A 44 36 243 dabei alle diejenigen Flüssigkeiten zusammen, deren Siedetemperatur bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach
40 außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden. Dieser Begriffsinhalt gilt auch hier.

Aus der DE-PS 2 136 396 und der DE-A 43 08 087 ist ebenfalls be-
45 kannt, Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben orga-

nischen Flüssigkeit abzutrennen. Das Verfahren wird im wesentlichen so durchgeführt, daß man das Reaktionsgasgemisch in einer konventionellen Absorptionskolonne zu der absteigenden Absorptionsflüssigkeit im Gegenstrom führt, danach in einer Desorptionskolonne aus dem im wesentlichen aus Acrylsäure, dem Absorptionsmittel und Nebenkomponenten zusammengesetzten Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne durch Strippen (Abstreifen) mit Inertgas die einfach abtrennbaren leichtflüchtigen Nebenkomponenten weitgehend entfernt und anschließend den (Meth)acrylsäure und das Absorbens als Hauptbestandteile enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Desorptionskolonne zur Abtrennung von Roh-Acrylsäure rektifikativ behandelt.

Die DE-A 2 235 326 betrifft ebenfalls das Problem der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus deren Gemisch mit höher als (Meth)acrylsäure siedenden organischen Lösungsmitteln, wobei in diesem Stand der Technik als in Betracht zu ziehende organische Lösungsmittel vor allem auch höhere Alkohole oder Ester dieser oder anderer Alkohole, insbesondere mit (Meth)acrylsäure, genannt werden.

Nachteilig an der rektifikativen Abtrennung von Roh-(Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylsäure aus (Meth)acrylsäure und eine hochsiedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden Gemischen ist jedoch, daß sich im Verlauf der Rektifikation die Rektifikationsvorrichtungen (insbesondere die Verdampferoberfläche und die Kolonneneinbauten) mit Belag bedecken. Dies gilt insbesondere dann, wenn das rektifikativ aufzutrennende Gemisch niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthält. Die vorgenannte Feststellung trifft selbst dann zu, wenn zu der rektifikativen Abtrennung Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin, Paramethoxyphenol, Paranitrosophenol, Hydrochion, Hydrochinonmonomethylether Paraphenylendiamine, N-Oxylverbindungen und/oder Luft (wie sie z.B. in der DE-A 197 34 171 genannt werden) mitverwendet werden, um die Ausbildung polymerer (durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure entstehende) Ablagerungen zu unterdrücken. Die Belagsbildung ist insofern von Nachteil, als sie von Zeit zu Zeit entfernt werden muß, was ein Abschalten des Rektifikationsbetriebes bedingt.

Die EP-A 717029 und die DE-A 2 235 326 empfehlen zur Minderung der Belagsbildung die Rektifikation unter Zusatz eines primären Amins und/oder dessen Salzen durchzuführen, doch Vermag diese Maßnahme nicht im vollen Umfang zu befriedigen.

Die EP-A 722926 empfiehlt als Problemminderung das die rektifikativ abzutrennende (Meth)acrylsäure umfassende Einsatzgemisch der Rektifikationskolonne nicht unmittelbar zuzuführen, sondern zunächst in ein brüdenseitig mit dem Verstärkerteil der Rektifikationskolonne verbundenes beheiztes Verweilzeitgefäß zu leiten, in dem das Einsatzgemisch am Sieden gehalten wird und anstelle des Einsatzgemisches als solchem der Rektifikationskolonne die Sumpfflüssigkeit des Verweilzeitgefäßes zuzuführen, doch vermag auch diese Maßnahme das Problem nicht völlig zu lösen.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein neues Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden

15 Gemisch, das bereits für sich alleine angewandt eine verminderte Belagsbildung und dadurch einen verlängerten Rektifikationsbetrieb ermöglicht, das aber insbesondere auch in Kombination mit den bereits bekannten Verfahren zur Minderung der Belagsbildung angewendet werden kann.

20

Demgemäß wurde ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden Gemisch gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rektifikation unter Zusatz eines Tensids erfolgt.

Der Begriff Tensid meint dabei amphiphile Substanzen. Das sind solche Substanzen, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe 30 Gruppierungen aufweisen und Grenzflächenspannungen herabzusetzen vermögen. Hydrophile Gruppierungen sind solche, die in die wäßrige Phase hineingezogen werden, während hydrophobe Gruppierungen aus der wäßrigen Phase herausgedrängt werden.

35 Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem solche Tenside, die beim Lösen in Wasser die Oberflächenspannung desselben herabzusetzen vermögen.

Während in Wasser lösliche Tenside in stark verdünnten wäßrigen 40 Lösungen im wesentlichen als voneinander unabhängige Moleküle molekular gelöst vorliegen, wobei ihr amphiphiler Aufbau eine Anreicherung an der Wasseroberfläche als orientierte Adsorption bedingt, die eine Verringerung der Oberflächenspannung bewirkt, liegen wasserlösliche Tenside in konzentrierten wäßrigen Lösungen 45 überwiegend micellar gelöst vor. D.h., die Tensidmoleküle ordnen sich in der wäßrigen Lösung überwiegend zu höheren Aggregaten, sogenannten Micellen an, in denen sie so orientiert sind, daß die

hydrophilen Gruppierungen der wäßrigen Phase zugekehrt sind und die hydrophoben Gruppierungen in das Innere der Micelle weisen.

Bei weiterer Steigerung der Tensidkonzentration nimmt im wesentlichen nur noch die Zahl der Micellen in der Volumeneinheit, nicht jedoch die der molekular gelösten Tensidmoleküle je Volumeneinheit zu.

Der Übergang von der wäßrigen molekularen Lösung zur wäßrigen micellaren Lösung erfolgt in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration normalerweise relativ abrupt, was in einer entsprechend abrupten Änderung der Konzentrationsabhängigkeit zahlreicher makroskopischer Eigenschaften wie z.B. der Oberflächenspannung sichtbar wird und die kritische Micellbildungskonzentration (üblicherweise als molare Konzentration c.m.c. angegeben) definiert (Wendepunkt in der Konzentrationsabhängigkeit der Eigenschaft). Bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration spricht man von micellaren Lösungen. Dabei soll der Begriff der "Lösung" zum Ausdruck bringen, daß das optische Erscheinungsbild einer micellaren wäßrigen Tensidlösung ebenso wie das einer molekularen wäßrigen Tensidlösung das einer klaren wäßrigen Lösung ist.

Typische Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Tenside sind z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Bd. 22, S. 456 bis 515 angeführt.

Unter den Tensiden sind insbesondere jene erfindungsgemäß geeignet, die beim Lösen in Wasser bis zum Erreichen der kritischen Micellbildungskonzentration die Oberflächenspannung σ des reinen Wassers bei einer Temperatur von 20°C und einem Arbeitsdruck von 1 bar um wenigstens 15 %, bezogen auf den entsprechenden σ -Wert von reinem Wasser (73 mN/m), zu verringern vermögen.

D.h., erfindungsgemäß geeignet sind solche Tenside, bei denen die vorgenannte Erniedrigung des σ -Wertes von Wasser bis zum Erreichen der c.m.c. wenigstens 20%, oder wenigstens 25%, oder wenigstens 30%, oder wenigstens 35%, oder wenigstens 40%, oder wenigstens 50%, oder wenigstens 55%, oder wenigstens 60%, oder wenigstens 65%, oder wenigstens 70% beträgt.

Selbstverständlich eignen sich erfindungsgemäß aber auch solche Tenside, bei denen die vorgenannte Erniedrigung des σ -Wertes von Wasser bis zum Erreichen der c.m.c. wenigstens 75%, oder wenigstens 80%, oder wenigstens 90%, oder wenigstens 95% und mehr beträgt.

Prinzipiell können erfindungsgemäß sowohl anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Ihr HLB-Wert kann sowohl > 8 als auch ≤ 8 (z.B. 1 bis 8) betragen (HLB ist die Abkürzung für "hydrophilic lipophilic balance"; der HLB-Wert kennzeichnet die Balance von hydrophilen und lipophilen(hydrophoben) Gruppen des Tensids; eine Definition des HLB-Werts ist gegeben in "Das Atlas HLB-System, Atlas Chemie GmbH, EC 10 G July 1971, und in "Classification of Surface Active Agents by HLB, W.C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1 (1949), 311").

Bei erfindungsgemäßer Verwendung einer Tensidkombination ist lediglich darauf zu achten, daß die Einzelkomponenten untereinander verträglich sind. Dies ist beispielsweise nicht der Fall bei anionischen und kationischen Tensiden. Prinzipiell kann die Verträglichkeit in Vorversuchen in einfacher Weise überprüft werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden nichtionische und/oder kationische Tenside verwendet.

20

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise alle Oxäthylate, die im allgemeinen durch Anlagerung von Ethylenoxid an Verbindungen mit beweglichen Protonen erhalten werden können.

Beispielhafte Vertreter solcher Oxäthylate sind die Oxäthylate von linearen und verzweigten, primären und sekundären Alkoholen mit 8 bis 30, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, das sind insbesondere native und synthetische Fettalkohole (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Bd. 11, S. 427 ff.), die Oxäthylate von Alkylphenolen mit in den meisten Fällen verzweigten Octyl-, Nonyl- oder Dodecylresten, die Oxäthylate von Fettsäurealkanolamiden (z.B. Fettsäureethanolamiden) und Fettaminen (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Bd. 11, S. 447 ff) sowie die Oxäthylate von Estern der Fettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen. Als teilweise mit Fettsäuren veresterte Polyhydroxyverbindungen kommen dabei z.B. Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Xylit, Sorbit, Mannit oder auch Saccharose und andere Glucoside in Betracht.

40

Der Oxäthylierungsgrad, das ist das Molverhältnis von addiertem Äthylenoxid pro Mol Substrat, kann in weiten Grenzen variieren. In der Regel beträgt er zwischen 3 und 40, häufig zwischen 6 und 30.

45

Selbstverständlich kann man auch mit Gemischen von Äthylenoxid und Propylenoxid oder mit Gemischen von Äthylenoxid und Butylenoxid oxalkylierte Substrate einsetzen, wobei die Wahl des Mengenverhältnisses der beiden Epoxide variieren kann.

5

Als beispielhafte Vertreter der oben genannten nichtionischen Tenside seien Octylphenoloxäthylate mit einem Oxäthylierungsgrad von 4 bis 28, Fettalkoholoxäthylate von C₈- bis C₂₀- Fettalkoholen mit einem Oxäthylierungsgrad von 6 bis 28 und Oxäthylate von C₈-
10 bis C₁₈- Fettaminen mit einem Oxäthylierungsgrad von 6 bis 15 genannt.

Der Einbau von Oxypropyl-Gruppen in das Molekül eines Tensids erhöht dessen hydrophoben Charakter. Durch Anlagerung von Propylenoxid an ein niedermolekulares Startermolekül lassen sich so hydrophobe Grundkörper beliebiger Molmasse herstellen. Durch
15 anschließende Oxäthylierung solcher erhaltener hydrophober Grundkörper gelangt man zu erfindungsgemäß geeigneten nichtionischen Tensiden, die man formal als Blockcopolymer des Propylenoxids
20 und Äthylenoxids beschreiben kann. Bei Verwendung mehrfunktionaler Startermoleküle gehen von selbigem Verzweigungen aus. Beispielhaft hervorzuheben sind bezüglich einer erfindungsgemäßen Verwendung insbesondere die entsprechenden Derivate des Propylenglykols und des Äthylendiamins.

25

Durch Substitution des Wasserstoffatoms der endständigen Hydroxyl-Gruppe eines Oxalkylats durch hydrophobe Reste wie Benzyl-, Butyl- oder Methyl-Gruppen erhält man endständig blockierte Oxalkylate, insbesondere endständig blockierte Oxäthylate, die
30 erfindungsgemäß gleichfalls einsetzbar sind.

Weiterhin kommen als erfindungsgemäß geeignete nichtionische Tenside Monomere, Oligomere und Polymere von Alkenylderivaten des
35 2,5-Pyrrolidindion und von Alkenylderivaten des Tetrahydrofuran-2,5-dion in Betracht. Beispielhaft genannt seien die Produkte TLA-1605 und TLA-627 der Fa. Texaco Additive Company, Belgien (vgl. GGC, Rev. 07/07/92, TB\TLA-1605.TB und GGC, 16/07/92, TB\TLA-627.TB). Das relative Molekulargewicht solcher Tenside kann z.B. 200 bis 5000 betragen. Insbesondere kommen auch die
40 Tenside der US-A 3,271,296 als erfindungsgemäß zu verwendende Tenside in Betracht.

Im Unterschied zu nichtionischen Tensiden, die keine ionischen Gruppen aufweisen, handelt es sich bei den ionischen Tensiden um
45 amphiphile Verbindungen, bei denen hydrophobe Reste als hydrophile Gruppen anionische bzw. kationische Gruppen tragen, denen

die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Substanz nur wenig beeinflussende Gegenionen gegenüberstehen.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete anionische Tenside sind zum Beispiel die Seifen, d.h., die Alkalimetall und Ammoniumsalze von natürlichen und synthetischen Fettsäuren (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Bd. 21, S. 209 ff). Zweckmäßige Vertreter der Seifen sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumseifen, insbesondere dann, wenn sie C_8 - bis C_{25} -Seifen sind.

Weitere geeignete Vertreter anionischer Tenside sind die sogenannten Superseifen. Das sind die Alkalimetall- und Ammoniumsalze (insbesondere Na^+ , K^+ und NH_4^+) von carboxymethylierten Oxäthylaten, wobei als Oxäthylate alle oben genannten in Betracht kommen.

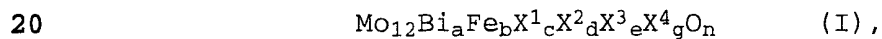
Weitere erfindungsgemäß verwendbare anionische Tenside sind Sarkoside (Salze von Kondensationsprodukten aus Fett- und Aminosäuren) und Sulfonate. Sulfonate sind die Salze von Sulfonsäuren, bei denen eine Hydroxylsulfonyl-Gruppe über das Schwefelatom direkt an ein Kohlenstoffatom des hydrophoben Restes gebunden sind. Als kationische Gegenionen kommen vor allem das Natrium-, das Kalium- und das Ammoniumsalz sowie protonierte aliphatische Amine in Betracht. Beispielhafte Vertreter sind p-Alkylbenzolsulfonate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wie die Octyl- und Decyl- und Dodecylbenzolsulfonate. Insbesondere Alkylbenzolsulfonate mit 15 und mehr Kohlenstoffatomen im Alkylrest lösen sich gut in hydrophoben organischen Lösungsmitteln, wie sie auch in den erfindungsgemäß rektifikativ zu bearbeitenden Gemischen enthalten sein können. Alkylnaphthalinsulfonate wie Dipropyl- und Dibutyl-naphthalinsulfonate und Alkansulfonate, insbesondere mit 12 bis 18 C-Atomen, eignen sich erfindungsgemäß ebenfalls als anionische Tenside. Schließlich seien als weitere Beispiele für erfindungsgemäß geeignete anionische Tenside die Alkali- und Ammoniumsalze (insbesondere Na^+ , K^+ und NH_4^+) von α -Sulfofettsäureestern (z.B. von α -Sulfofettsäuremethylestern auf Basis von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren), von Sulfobernsteinsäuremono- und diestern (z.B. mit C_4 - bis C_8 -Alkanolen, Fettsäureethanolamiden oder deren Oxäthylaten (Oxäthylierungsgrad bevorzugt zwischen 3 und 12) als Veresterungsalkohol), von Alkoxy-, Acyloxy- und Acylaminoalkansulfonsäuren, von Halbestern der Schwefelsäure, der Phosphonsäure oder der Phosphorsäure mit primären oder sekundären C_8 - bis C_{25} -Alkanolen (z.B. Hexadecanol oder Octadecanol) oder Äthoxylaten dieser Alkanole. Geeignet sind auch die Triethanolammoniumsalze der vorgenannten Verbindungen.

- Tenside, deren hydrophiler Rest ein Kation ist, sind Kationen-Tenside. Die kationische Struktur kann im Molekül des Tensids bereits vorgegeben sein, wie in quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen, sie kann sich aber auch erst nach Zusatz zum
- 5 (Meth)acrylsäure enthaltenden, rektifikativ aufzutrennenden Gemisch ausbilden, wie z.B. in oxäthylierten Fettaminen. Als Kationen-Tenside im strengen Sinne sollen hier allerdings nur diejenigen verstanden werden, die nicht erst durch Protonierung mit (Meth)acrylsäure kationisch werden. Die erfindungsgemäß wich-
- 10 tigsten kationischen Tenside sind die quartären Stickstoffverbindungen und zwar die Tetraalkylammoniumsalze, die N,N-Dialkylimidazoline sowie die N-Alkylpyridiniumsalze (z.B. C₆- bis C₂₀-Alkylgruppen).
- 15 Als amphotere erfindungsgemäß geeignete Tenside sind z.B. die Ampholyte und Betaine zu nennen. Ampholyte sind Verbindungen mit mindestens einem beweglichen Proton. Ihre bekanntesten Vertreter sind die Aminocarbonsäuren.
- 20 Vorzugsweise werden erfindungsgemäß keine Tenside zugesetzt, die protonierte Sulfonsäuregruppen aufweisen. Besonders bevorzugt werden keine Tenside zugesetzt die protonierte Säuregruppen aufweisen, deren Acidität größer als die von Acrylsäure ist.
- 25 Ferner sind erfindungsgemäß solche Tenside bevorzugt, die keine -NH₂ und keine -NHR Gruppe (R = organischer Rest) aufweisen.
- Bevorzugt sind ganz generell solche Tenside, deren Siedepunkt bei 1 bar > 200°C beträgt. Weiterhin ist es günstig, wenn sich das
- 30 erfindungsgemäß zuzusetzende Tensid im rektifikativ zu behandelnden Gemisch bei Temperaturen von bis zu 200°C nicht zersetzt. Anwendungstechnisch zweckmäßig ist es ferner, wenn das zuzusetzende Tensid keine Halogenatome chemisch gebunden enthält und ökologisch möglichst unbedenklich ist.
- 35 Die erfindungsgemäß zuzusetzende Tensidmenge beträgt, bezogen auf das Gewicht des rektifikativ zu behandelnden, (Meth)acrylsäure enthaltenden, Gemisch in der Regel 10 bis 5000 gew.-ppm.
- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere anwendbar bei Gemischen, die zu 5 bis 25 Gew.-% (Meth)acrylsäure und zu 75 bis 95 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthalten (jeweils bezogen auf das Gewicht des Gemisches).

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren mit den in der EP-A 717029 und EP-A 722926 beschriebenen Verfahren in Kombination (jeweils getrennt oder zusammen) anwendbar.

- 5 Als organische Lösungsmittel werden vorzugsweise solche verwendet, die mit (Meth)acrylsäure im wesentlichen nicht reagieren, d.h., die sich inert verhalten.

- Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren im
 10 Fall von Methacrylsäure, deren gasphasenkatalytisch oxidative Herstellung ausgehend von Methacrolein erfolgt, insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, iso-Butan oder iso-Buten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß der EP-B 92 097 oder der
 15 EP-B 58 927 erzeugt wird, und dieses insbesondere dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des tert.-Butanols, iso-Butans oder iso-Butens unter Verwendung einer katalytisch aktiven Masse der allgemeinen Formel I



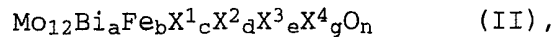
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X¹ Nickel und/oder Kobalt,
 25 X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,
 X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a 0,5 bis 5,
 30 b 0,01 bis 3,
 c 3 bis 10,
 d 0,02 bis 2,
 e 0 bis 5,
 g 0 bis 10 und
 35 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

- bei Temperaturen von 300 bis 400°C und, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, ansonsten gemäß den Bedingungen der
 40 DE-A 40 23 239 erfolgt und das anfallende Methacrolein ohne Zwischenreinigung zur Weiteroxidation verwendet wird. Ferner bewährt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des Methacroleins, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, gemäß den Ausführungen der
 45 DE-A 41 32 263 bei Temperaturen von 200 bis 350°C bzw. gemäß der DE-A 41 32 684 bei Temperaturen von 250 bis 400°C erfolgt.

Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere im Fall von Acrylsäure, deren gasphasenoxidative Herstellung einstufig ausgehend von Acrolein oder zweistufig ausgehend von Propylen über Acrolein erfolgt. Dies gilt insbesondere dann, wenn für die katalytische Gasphasenoxidation des Propylens ein Multimetall-

5 oxidkatalysator der allgemeinen Formel II



10 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X¹ Nickel und/oder Kobalt,
 X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolf-

15

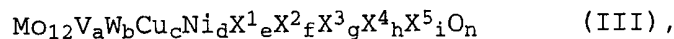
ram,
 X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a 0,5 bis 5,
 b 0,01 bis 3,
 c 3 bis 10,

20

d 0,02 bis 2,
 e 0 bis 5,
 g 0 bis 10 und
 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

25

und für die katalytische Gasphasenoxidation des Acroleins ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel III



30

in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X¹ ein oder mehrere Alkalimetalle,
 X² ein oder mehrere Erdalkalimetalle,
 35 X³ Chrom, Mangan, Cer, und/oder Niob,
 X⁴ Antimon und/oder Wismut,
 X⁵ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a 1 bis 6,
 b 0,2 bis 4,

40

c 0,5 bis 6,
 d 0,2 bis 6,
 e 0 bis 2,
 f 0 bis 3,
 g 0 bis 5,

45

h 0 bis 40,
 i 0 bis 40 und

n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

verwendet wird. Die Reaktionsgase der ersten Oxidationsstufe werden üblicherweise ohne Zwischenreinigung der zweiten Oxidationsstufe zugeführt.

Die üblicherweise angewendeten Reaktionsbedingungen können z.B. der DE-A 44 31 957 sowie der DE-A 44 31 949 entnommen werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann günstig, wenn das rektifikativ zu behandelnde Gemisch ein solches ist, das (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde als Nebenbestandteile (in der Regel ≤ 2 Gew.-%) enthält. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Gemisch aus den Reaktionsgasgemischen der vorgenannten Gasphasenoxidationen als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit anschließender Desorption durch Abstreifen mit einem Inertgas gemäß der DE-PS 21 36 396 oder der DE-A 43 08 087 oder als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit überlagerter Rektifikation gemäß der DE-A 44 36 243 erhalten wurde.

Dabei kommen als hochsiedende inerte hydrophobe organische Absorptionsflüssigkeiten insbesondere alle diejenigen in Betracht, die in der DE-A 21 36 396 und in der DE-A 43 08 087 empfohlen werden. Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl, oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z.B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Besonders günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat. Häufig wird die hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit in der Absorptionskolonne dabei in solchen Mengen eingesetzt, daß der Flüssigkeitsablauf 5 bis 25, meist 5 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure bei reduziertem Druck, zweckmäßigerweise einem Kopfdruck ≤ 100 mbar, in der Regel 10 bis 100 mbar, vorgenommen. In entsprechender Weise betragen die Sumpftemperaturen

100 bis 220°C. Sie kann jedoch auch bei Drücken bis zu 1 bar durchgeführt werden.

Mit Vorteil erfolgt die erfindungsgemäße rektifikative Abtrennung
5 von (Meth)acrylsäure kontinuierlich, wobei die (Meth)acrylsäure
über Kopf oder Seitenabzug der Rektifikationskolonne bezogen
wird. Das erfindungsgemäß zuzusetzende Tensid kann in zweckmäßi-
ger Weise oberhalb der Entnahmestelle der (Meth)acrylsäure der
Rektifikationskolonne zugeführt werden. Bemerkenswerterweise be-
10 wirkt die erfindungsgemäße Verfahrensweise sowohl eine Minderung
der Belagsbildung im Verstärkungsteil als auch im Abtriebsteil
der Rektifikationskolonne.

Als Rektifikationskolonne kommen alle gängigen Typen in Betracht.
15 D.h. die Rektifikationskolonne kann z.B. eine Glockenboden-,
Füllkörper- oder Packungskolonne sein. Vorzugsweise wird eine
Glockenbodenkolonne angewendet. Mit Vorteil befindet sich die
Stelle der kontinuierlichen Zufuhr des Flüssigkeitsgemisches, aus
welchem die (Meth)acrylsäure rektifikativ abzutrennen ist, von
20 der untersten theoretischen Trennstufe aus betrachtet etwa am
Ende des ersten Drittels der Strecke zwischen unterster und
höchstgelegener theoretischer Trennstufe.

Die im Rahmen der erfindungsgemäßen rektifikativen Abtrennung an-
25 fallende Sumpfflüssigkeit kann bei einer kontinuierlichen Ausführ-
ungsweise kontinuierlich entnommen und z.B. unmittelbar als Ab-
sorptionsflüssigkeit in der vorgeschalteten Absorptionsstufe wie-
derverwendet werden. Um die Betriebszeiten der Anlage zu erhöhen
ist es dabei gegebenenfalls empfehlenswert, einen Teilstrom die-
30 ser hochsiedenden organischen Flüssigkeit abzuzweigen und erst
nach Abtrennung des Absorptionsmittels in einer Aufarbeitungs-
stufe rückzuführen. Noch besser wird die gesamte Sumpfflüssigkeit
vor ihrer Rückführung in die Absorptionskolonne durch eine solche
Aufarbeitungsstufe geführt. Selbstverständlich kann das erfin-
35 dungsgemäß zuzusetzende Tensid bereits in der die Abtrennung der
(Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen
Gasphasenoxidation bewirkenden Absorptionskolonne oder in der ge-
gebenenfalls nachgeschalteten Desorptionskolonne oder in den Zu-
lauf zur Rektifikationskolonne zugesetzt werden, so daß eine di-
40 rekte Zugabe in die Rektifikationskolonne teilweise oder voll-
ständig entfällt. Selbstverständlich erfolgt das erfindungsgemäße
Verfahren vorzugsweise im Beisein üblicher Mengen an üblichen
Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Phenothiazin. Normaler-
weise werden sie auf die (Meth)acrylsäuremenge (Gewicht) bezogen
45 in Mengen von 50 bis 1000 ppm eingesetzt. Ferner wird die

erfindungsgemäße Rektifikation vorzugsweise luftdurchströmt betrieben.

Beispiele

5

Die nachfolgenden Beispiele wurden mit einem acrylsäurehaltigen Gemisch durchgeführt, das wie im Beispiel der EP-A 717029 gewonnen wurde.

10 Das Gemisch enthielt

- 14,2 Gew.-% Acrylsäure,
- 0,02 Gew.-% Essigsäure,
- 0,01 Gew.-% Furfurole,
- 15 0,2 Gew.-% Benzaldehyd,
- 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
- 0,1 Gew.-% Wasser,
- 0,1 Gew.-% Phenothiazin und als Restmenge bis 100 Gew.-%

20 ein organisches Lösungsmittel bestehend aus 57,4 Gew.-% Diphenyl-ether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 21,9 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

Beispiel 1

- 25 Das acrylsäurehaltige Gemisch wurde mit einer Temperatur von 25°C in einer Menge von 3 kg/h zwischen dem fünften und sechsten Boden (vom Verdampfer aus betrachtet) in eine 20 Glockenböden umfassende, luftdurchströmte Rektifikationskolonne geleitet. Die Rektifikationskolonne wurde mit einer Sumpftemperatur von 160°C und
- 30 einem Sumpfdruck von 130 mbar sowie einem Kopfdruck von 80 mbar betrieben. Zwischen dem fünfzehnten und sechzehnten Boden (vom Verdampfer aus betrachtet) wurde über Seitenabzug pro Stunde 1300 ml Acrylsäure flüssig in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% kontinuierlich entnommen. Das am Kolonnenkopf ankommende Gemisch
- 35 aus Acrylsäure und den leichter als Acrylsäure siedenden Komponenten wurde kondensiert (600 ml/h), mit Phenothiazin (0,02 g/l) als Polymerisationsinhibitor versetzt und bis auf eine Entnahmemenge von 50 ml/h oberhalb des obersten Glockenbodens wieder in die Rektifikationskolonne zurückgeführt (oberer Rücklauf). Unter-
- 40 halb des Seitenabzugs der Acrylsäure wurden 950 ml/h der ausgeschleusten Acrylsäure wieder in die Kolonne zurückgeführt (unterer Rücklauf). Die kontinuierlich entnommene Menge an Sumpfflüssigkeit betrug 2580 g/h. Nach einer Betriebsdauer von 140 Stunden mußte der Betrieb der Rektifikationskolonne infolge
- 45 von Belagbildung auf den Kolonnenböden im Abtriebsteil und im Verstärkerteil abgebrochen werden.

Beispiele 2 bis 9

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, in den oberen Rücklauf wurden jedoch jeweils, bezogen auf die Rücklaufmenge, 60 bis

5 120 gew.-ppm eines Tensids und dem Gemischzulauf zur Rektifikationskolonne, bezogen auf die Zulaufmenge, 50 bis 200 gew.-ppm desselben Tensids zugegeben. Nachfolgende Tabelle zeigt die dabei erzielten Laufzeiten in Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Sorte und Menge an zugegebenem Tensid.

10

15

20

25

30

35

40

45

Bsp.	Tensid	σ_{H_2O} , 0,1 g Tensid/ l, 20°C, 1 bar	Menge im Rücklauf/Zulauf (gew. - ppm)	Laufzeit (h) Verstärkteil/Ab- triebsteil
2	Octylphenoloxäthylat, 25 EO,	39 mN/m	60/50	830/240
3	Octylphenoloxäthylat, 6 EO,	29 mN/m	120/110	240/240
4	Oleylaminooxäthylat, 12 EO,	35 mN/m	120/100	> 220/220
5	C ₁₆ -/C ₁₈ -Fettalkoholoxäthylat, 25 EO,	45 mN/m	60/50	> 350/350
6	C ₉ /C ₁₁ -Fettalkoholoxäthylat, 7 EO, 1,5 BO,	29 mN/m	60/50	290/290
7	PO/EO-Blockpolymer [(EO) _x (PO) ₅₆ (EO) _y , x+y=8]	36 mN/m	120/200	1160/340
8	PO/EO-Blockpolymer [(EO) _x (PO) ₅₆ (EO) _y , x+y=74]	39 mN/m	120/200	> 740/> 180
9	PO/EO-Blockpolymer [(EO) _x (PO) ₃₀ (EO) _y , x+y=27]	41 mN/m	120/200	620/250

EO = Äthylenoxid,
PO = Propylenoxid,
BO = Butylenoxid

Patentansprüche

1. Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure
5 aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acryl-
säure siedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile
enthaltenden Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß die
Rektifikation unter Zusatz eines Tensids erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
zugesetzte Tensid ein nichtionisches Tensid ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 das zugesetzte Tensid so beschaffen ist, daß es beim Lösen in
Wasser bis zum Erreichen der kritischen Micellbildungskonzen-
tration die Oberflächenspannung des reinen Wassers bei einer
Temperatur von 20°C und einem Arbeitsdruck von 1 bar, um
wenigstens 15%, bezogen auf die entsprechende Oberflächen-
spannung des reinen Wassers, zu verringern vermag.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die organische Flüssigkeit Diphenylether ent-
hält.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die höher als (Meth)acrylsäure siedende Flüs-
sigkeit ein Gemisch bestehend aus einer Mischung aus 70 bis
75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl sowie,
30 bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethyl-
phthalat ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das die (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch 5
bis 25 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die rektifikative Abtrennung bei einem Druck
von 10 bis 100 mbar durchgeführt wird.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die rektifikative Abtrennung im Beisein von
Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die abzutrennende (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₃-/C₄-Ausgangsverbindungen erzeugt worden ist.
- 5
10. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation einer C₃-/C₄-Ausgangsverbindung, bei dem man das Reaktionsgasgemisch der Gasphasenoxidation in einer Absorptionskolonne zu einer absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, danach den Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne in einer Desorptionskolonne mit Inertgas strippt und aus dem Flüssigkeitsablauf der Desorptionskolonne die (Meth)acrylsäure rektifikativ abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß die rektifikative Abtrennung unter Zusatz eines Tensids erfolgt.
- 10
- 15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/50 C07C51/44 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 600 795 A (FRANK P J ET AL) 15 July 1986 see the whole document ---	1-10
Y	EP 0 717 029 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 19 June 1996 cited in the application see the whole document ---	1-10
P, X	WO 98 11048 A (ELF ATOCHEM S.A.) 19 March 1998 see the whole document -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

6 July 1999

Date of mailing of the international search report

20/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01414

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4600795	A	15-07-1986	NONE	

EP 717029	A	19-06-1996	CA 2164556 A	15-06-1996
			CN 1136553 A	27-11-1996
			CZ 9503291 A	17-07-1996
			JP 8208557 A	13-08-1996
			SG 52746 A	28-09-1998

WO 9811048	A	19-03-1998	FR 2753445 A	20-03-1998
			AU 4213597 A	02-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C51/50 C07C51/44 C07C57/04				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Y	US 4 600 795 A (FRANK P J ET AL) 15. Juli 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-10		
Y	EP 0 717 029 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 19. Juni 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10		
P,X	WO 98 11048 A (ELF ATOCHEM S.A.) 19. März 1998 siehe das ganze Dokument -----	1-10		
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, 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 anderen 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 <p style="text-align: center;">6. Juli 1999</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">20/07/1999</p>		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Allard, M</p>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. .les Aktenzeichen

PCT/EP 99/01414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4600795 A	15-07-1986	KEINE	
EP 717029 A	19-06-1996	CA 2164556 A	15-06-1996
		CN 1136553 A	27-11-1996
		CZ 9503291 A	17-07-1996
		JP 8208557 A	13-08-1996
		SG 52746 A	28-09-1998
WO 9811048 A	19-03-1998	FR 2753445 A	20-03-1998
		AU 4213597 A	02-04-1998