

(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

4. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/015972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 51/353 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/065689

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2015 (09.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 011 476.7 31. Juli 2014 (31.07.2014) DE
62/031,171 31. Juli 2014 (31.07.2014) US

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: SCHULZ, Lukas; R3 15a, 68161 Mannheim
(DE). WÖRZ, Nicolai Tonio; Friedrich-Pietzsch-Straße
10, 67159 Friedelsheim (DE). BLASCHKE, Tim;
Kopenhagener Str. 18, 70173 Stuttgart (DE).
HARTMANN, Marco; Breslauer Straße 1, 76744 Wörth
(DE). HÜTTEN, Frank; Mollstraße 9, 68165 Mannheim
(DE).

(74) Anwalt: ALTMANN, Andreas; Herzog Fiesser & Partner
Patentanwälte PartG mbB, Isartorplatz 1, 80331 München
(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
3)

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ACRYLIC ACID FROM METHANOL AND ACETIC ACID

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE AUS METHANOL UND ESSIGSÄURE

(57) Abstract: A process for preparing acrylic acid from methanol and acetic acid, comprising (i) contacting a gaseous stream S0 comprising methanol, oxygen and inert gas with an oxidation catalyst to obtain a gaseous stream S1 comprising formaldehyde and inert gas; (ii) removing at least a portion of the inert gas present in S1 from at least a portion of the formaldehyde present in S1 by absorbing this formaldehyde in an absorbent to obtain a gaseous stream S2 comprising the portion of the inert gas removed, and to obtain a stream S3 comprising absorbent and absorbate comprising formaldehyde; (iii) optionally removing a portion or the entirety of the absorbent present in stream S3, such that a stream S3a remains from stream S3, and producing a stream S4 from at least stream S3 or stream S3a and a stream S5 comprising acetic acid; and (iv) contacting stream S4 in gaseous form with an aldol condensation catalyst to obtain a gaseous stream S6 comprising acrylic acid.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas; (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend den abgetrennten Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd; (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und (iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure.

WO 2016/015972 A1

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, bei dem Methanol durch Oxidation zu Formaldehyd und dieses mit Essigsäure an einem Aldolkondensationskatalysator zu Acrylsäure umgesetzt wird.

Acrylsäure als bedeutendes Monomer zur Herstellung von Homo- und Copolymeren wird typischerweise durch eine heterogen katalysierte zweistufige Partialoxidation ausgehend von Propen mit Acrolein als Zwischenprodukt gewonnen.

Alternativ ist die Herstellung von Acrylsäure in einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion durch eine Kondensation von Formaldehyd und Essigsäure möglich. Bislang wurden mit bekannten Katalysatorsystemen beim einmaligen Reaktordurchlauf und Reaktionsbedingungen, die zu einer Selektivität der Acrylsäurebildung bezüglich des Formaldehydumsatzes von über 90 % führen, keine befriedigend hohen Umsätze bezüglich Formaldehyd erreicht, so dass ein wirtschaftliches Verfahren nicht möglich war.

Beispielsweise offenbart die US 2013/0085294 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Essigsäure und Formaldehyd als Alkenylierungsagens. Die dabei eingesetzten Katalysatoren enthalten Titan und Vanadium sowie gegebenenfalls oxidische Additive wie SiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 . In der destillativen Aufarbeitung wird der Produktstrom in einen acrylsäurereichen Strom und einen formaldehydreichen Strom aufgetrennt, wobei ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Der acrylsäurereiche Strom wird durch Azeotropdestillation in einen Roh-Acrylsäurestrom und einen Essigsäurestrom aufgetrennt. Der Essigsäurestrom wird vor den Kondensationsreaktor zurückgeführt. Der formaldehydreiche Strom aus der ersten Trennstufe wird in einer weiteren Destillationskolonne in einen Formaldehyd-Strom und einen Strom, der Essigsäure und Wasser enthält, aufgetrennt. Der Formaldehyd-Strom wird vor den Reaktor zurückgeführt. Der Essigsäure und Wasser enthaltende Strom wird in einer flüssig-flüssig-Extraktion oder durch Azeotropdestillation in einen Essigsäurestrom und einen Wasserstrom getrennt. Auch dieser Essigsäurestrom wird in die Kondensationsreaktion zurückgeführt.

Der bei der Herstellung von Acrylsäure aus Essigsäure und Formaldehyd verwendete Formaldehyd wird bevorzugt durch Partialoxidation von Methanol gewonnen. Im Rahmen dieser Partialoxidation wird grundsätzlich mit inerten Verdünnungsgasen gearbeitet. Diese führen jedoch in der Stufe der Acrylsäureherstellung zu einer Verdünnung des Reaktionsgemischs und damit zu einer Verringerung der Effizienz des Verfahrens.

Eine der der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben war es daher, ein neues, insbesondere im großindustriellen Maßstab vorteilhaft durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Aldolkondensation von Formaldehyd und Essigsäure, bei dem der eingesetzte Formaldehyd durch Partialoxidation von Methanol gewonnen wird, bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein solches Verfahren dadurch realisiert werden kann, dass der durch Partialoxidation von Methanol gewonnene, Formaldehyd und Inertgas

2

enthaltende Stoffstrom vor seiner Verwendung als Eduktstrom in der Acrylsäureherstellung einer spezifisch auf das Verfahren zugeschnittenen Absorptionsstufe zugeführt wird. Dadurch wird es ermöglicht, in der nachfolgenden Stufe der Acrylsäureherstellung bei gleicher Gesamtbelastung des Katalysators die Belastung des Katalysators mit Reaktanden zu erhöhen und damit die Gesamteffizienz des Verfahrens zu erhöhen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend

- (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas;
- (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend den abgetrennten Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;
- (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und
- (iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure.

Weiter wurde gefunden, dass dieses Verfahren in (ii) gemeinsam mit der Inertgasabtrennung die Abtrennung von in der Partialoxidation nicht umgesetztem Methanol ermöglicht, was in der auf die Absorptionsstufe folgenden Stufe der Acrylsäureherstellung eine nochmals erhöhte Belastung des Katalysators mit Reaktanden erlaubt und somit die Gesamteffizienz des Verfahrens, vor allem im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute, weiter erhöht.

Inkontaktbringen gemäß (i)

Gemäß Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Stoffstrom S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas in Kontakt gebracht.

Grundsätzlich ist der Stoffstrom S0 hinsichtlich seines Gehalts an Methanol, Sauerstoff und Inertgas keinen besonderen Beschränkungen unterworfen. Bevorzugt bestehen von 30 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 50 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 75 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 77 bis 85 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus Methanol, Sauerstoff und Inertgas.

Das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Stoffstrom S0 kann beispielsweise im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegen. Bevorzugt liegt im Strom S0 das Gewichtsverhältnis von

3

Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 2 : 1 bis 6 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1.

Das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Methanol im Stoffstrom S0 kann beispielsweise im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegen. Bevorzugt liegt im Strom S0 das Gewichtsverhältnis von Methanol zu Sauerstoff im Bereich von 1,5 : 1 bis 6 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2,5 : 1 bis 3 : 1.

Bevorzugt liegen im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Methanol zu Sauerstoff im Bereich von 2 : 1 bis 3,5 : 1, oder bevorzugt im Bereich von 2,5 : 1 bis 3 : 1.

Inertgas sollen in dieser Schrift sämtliche unter den jeweils gewählten Verfahrensbedingungen gasförmigen Materialien sein, die in beiden Stufen (i) und (iv) inert sind. Inert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich das gasförmige Material im einfachen Durchgang durch die jeweilige Reaktionsstufe zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 2 mol-%, besonders bevorzugt zu weniger als 1 mol-% umsetzt. Ungeachtet dieser Definition sollen Wasser, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, Methylenglykol, Hemiformal, Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat nicht unter dem Begriff Inertgas subsummiert werden. Dabei bezeichnet der Begriff „Inertgas“, wie er in diesem Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sowohl ein einzelnes Gas als auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Gasen. Beispielsweise kommen als Inertgase Helium, Neon, Argon, Krypton, Radon, Xenon, Stickstoff, Schwefelhexafluorid und Gasgemische aus zwei oder mehr davon in Betracht. Bevorzugt enthält das Inertgas gemäß (i) Stickstoff, wobei grundsätzlich keine Einschränkungen hinsichtlich des Anteils an Stickstoff bestehen. Sofern das Inertgas gemäß (i) Stickstoff enthält, bestehen bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 97 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gewichts-% des Inertgases aus Stickstoff.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S0 aus Methanol, Sauerstoff und Inertgas besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S0 zusätzlich zu Methanol, Sauerstoff und Inertgas mindestens eine weitere Komponente, wobei der Stoffstrom S0 weiter bevorzugt zusätzlich Wasser, oder Formaldehyd, oder Wasser und Formaldehyd enthält. Weiter bevorzugt enthält der Stoffstrom S0 zusätzlich zu Methanol, Sauerstoff und Inertgas auch Wasser und Formaldehyd.

Bevorzugt bestehen von 1 bis 30 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 25 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 15 bis 25 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus der mindestens einen weiteren Komponente neben Methanol, Sauerstoff und Inertgas. Bevorzugt bestehen von 1 bis 30 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 25 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 15 bis 25 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus Wasser oder aus Formaldehyd oder aus Wasser und Formaldehyd. Weiter bevorzugt bestehen von 1 bis 30 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis

25 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 15 bis 25 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus Wasser und Formaldehyd.

Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Stoffstrom S0 liegt beispielsweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1. Bevorzugt liegt im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Sauerstoff im Stoffstrom S0 kann im Bereich von 0,01 : 1 bis 5 : 1 liegen. Bevorzugt liegt im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Sauerstoff im Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,25 : 1 bis 0,75 : 1.

Bevorzugt liegen im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Sauerstoff im Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1, oder bevorzugt im Bereich von 0,25 : 1 bis 0,75 : 1.

Grundsätzlich bestehen keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich der Natur des Oxidationskatalysators gemäß (i), sofern durch das Inkontaktbringen des Oxidationskatalysators mit dem Stoffstrom S0 ein Stoffstrom S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas erhalten werden kann und damit eine Partialoxidation des Methanols erfolgt. Folglich kommen hier Oxidationskatalysatoren umfassend Edelmetalle wie beispielsweise Kupfer, Silber oder Gold in Form von Vollkatalysator oder aufgebracht auf einem Trägermaterial, sowie Eisen-, insbesondere Eisen-Molybdän-Katalysatoren in Betracht. Bevorzugt enthält der Oxidationskatalysator gemäß (i) Silber, wobei dieses elementar oder als geeignete Verbindung vorliegen kann, beispielsweise als Silber(I)oxid, Silbermischoxid, Silberhalogenid, Silbersulfid, Silbernitrat, Silbersulfat oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt ist das Silber in elementarer Form im Oxidationskatalysator gemäß (i) enthalten. Der elementares Silber enthaltende Oxidationskatalysator gemäß (i) kann als Vollkatalysator oder als geträgerter Katalysator eingesetzt werden, wobei es bevorzugt ist, dass der Oxidationskatalysator gemäß (i) ein Vollkatalysator ist. Bevorzugt enthält der als Vollkatalysator vorliegende, elementares Silber enthaltende Oxidationskatalysator gemäß (i) von 50 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99,5 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99,99 bis 100 Gewichts-% Silber, jeweils berechnet als elementares Silber und bezogen auf das Gesamtgewicht des Vollkatalysators.

Der Silber enthaltende Oxidationskatalysator gemäß (i) kann beispielsweise als Granulat, als Gestrick oder als Gemisch davon vorliegen. Bevorzugt liegt der Oxidationskatalysator gemäß (i) in Form eines Granulats vor, wobei das Granulat grundsätzlich hinsichtlich der Partikelgröße keinen besonderen Beschränkungen unterworfen ist. Bevorzugt weist das Granulat eine Partikelgrößenverteilung, bestimmt über DIN ISO 3310 aus dem Jahr 2010, im Bereich von 0,1 bis

5 mm, weiter bevorzugt von 0,2 bis 4 mm, weiter bevorzugt von 0,3 bis 3 mm, weiter bevorzugt von 0,5 bis 2 mm auf.

Das Inkontaktbringen des Stoffstroms S0 mit einem Oxidationskatalysator gemäß (i) unter Erhalt eines Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas erfolgt bevorzugt in mindestens einem Reaktor, weiter bevorzugt in mindestens zwei Reaktoren, beispielsweise in zwei, drei, vier oder fünf Reaktoren, wobei mindestens zwei Reaktoren parallel oder mindestens zwei Reaktoren seriell oder mindestens zwei Reaktoren parallel und mindestens zwei Reaktoren seriell angeordnet sein können.

Ebenso ist es möglich, dass mindestens zwei, bevorzugt zwei, drei, vier oder fünf, weiter bevorzugt zwei, drei oder vier, weiter bevorzugt zwei oder drei, weiter bevorzugt zwei parallel geschaltete Reaktoren alternierend betrieben werden, wobei bei dieser alternierenden Fahrweise stets mindestens ein Reaktor im Betrieb ist. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (i) in mindestens einem, bevorzugt mindestens zwei Reaktoren, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren, die weiter bevorzugt alternierend betrieben werden. Bevorzugt sind diese Reaktoren als Festbettreaktoren, zum Beispiel als Rohrbündelreaktoren oder Thermoplatenreaktoren ausgestaltet. Im Fall eines Rohrbündelreaktors befindet sich das katalytisch wirksame Festbett vorteilhaft in den von fluidem Wärmeträger umströmten Kontaktrohren.

Die Katalysatorbelastung hinsichtlich des Inkontaktbringens gemäß (i) im Reaktor wird vorzugsweise so gewählt, dass ein ausgewogenes Verhältnis der Parameter Umsatz, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute, Reaktorgeometrie und Reaktordimension realisiert werden kann, wobei die Katalysatorbelastung im Hinblick auf das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor definiert ist als Masse an S0 in kg pro Stunde und pro Masse an Katalysator in kg. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 5 bis 100 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 15 bis 80 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 25 bis 60 kg/(h*kg).

Das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor ist hinsichtlich der Temperatur des Katalysatorbettes keiner besonderen Beschränkungen unterworfen, sofern durch das Inkontaktbringen des Oxidationskatalysators mit dem Stoffstrom S0 ein Stoffstrom S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas erhalten wird. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 500 bis 900 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 600 bis 800 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 650 bis 750 °C.

Das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor ist hinsichtlich des Druckes im Reaktor keiner besonderen Beschränkung unterworfen, sofern durch das Inkontaktbringen des Oxidationskatalysators mit dem Stoffstrom S0 ein Stoffstrom S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas erhalten wird. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 2,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 bar.

Alle Druck-Angaben im Kontext der vorliegenden Erfindung beziehen sich auf absolute Drücke.

5 Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 500 bis 900 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 600 bis 800 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 650 bis 750 °C, und gleichzeitig bei jedem der vorher genannten Temperaturbereiche einem Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 2,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 bar.

10 Der gemäß (i) erhaltene Stoffstrom S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas besteht bevorzugt von 55 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65 bis 70 Gewichts-% aus Formaldehyd und Inertgas, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms.

15 Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S1 aus Formaldehyd und Inertgas besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S1 mindestens eine weitere Komponente. Weiter bevorzugt enthält der Stoffstrom S1 zusätzlich Wasser, oder Sauerstoff, oder Wasser und Sauerstoff. Weiter bevorzugt enthält der Stoffstrom S1 zusätzlich zu Formaldehyd und Inertgas Wasser und Sauerstoff. Bevorzugt bestehen von 15 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 35 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 25 bis 30 Gewichts-% des Stoffstroms S1 aus Wasser
20 und Sauerstoff.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Stoffstrom S1 im Bereich von 25 : 1 bis 50 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 35 : 1 bis 45 : 1.

25 Bevorzugt bestehen 15 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 35 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 25 bis 30 Gewichts-% des zusätzlich Wasser und Sauerstoff enthaltenden Stoffstroms S1 aus Wasser und Sauerstoff, und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff liegt bevorzugt im Bereich von 25 : 1 bis 50 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 35 : 1 bis 45 : 1.

30 Weiter ist es möglich, dass der Stoffstrom S1 zusätzlich zu Formaldehyd und Inertgas und bevorzugt Wasser und Sauerstoff mindestens eine weitere Komponenten enthält. Beispielsweise kann der Stoffstrom S1 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methylenglykol
35 und Hemiformal enthalten. Bevorzugt liegt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S1 an diesen Verbindungen im Bereich von 1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt im Bereich von 3 bis 9 Gewichts-%, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 8 Gewichts-%.

Bevorzugt umfasst das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zusätzlich

40 (a) Kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0.

Hierbei kann der Schritt (a) in jeder geeigneten Vorrichtung oder jeder geeigneten Kombination aus Vorrichtungen durchgeführt werden, wobei es bevorzugt ist, den Schritt (a) bevorzugt in einer Kolonne, die mit trennwirksamen, bevorzugt die Oberfläche vergrößernden, Einbauten, bevorzugt mit Füllkörpern ausgestattet ist, durchzuführen. Dabei wird der Stoffstrom S0b in flüssiger Form oben in die Kolonne geführt, der Stoffstrom S0a wird gasförmig von unten in die Kolonne geführt. Der Stoffstrom S0 verlässt die Kolonne an deren oberem Ende, bevorzugt in mit Methanol gesättigter Form. Eine in solcher Weise betriebene Kolonne wird auch als Sättigungskolonne bezeichnet.

Bevorzugt bestehen mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Stoffstroms S0a aus Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser.

Beispielsweise kann im Stoffstrom S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegen. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Stoffstrom S0a im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1.

Beispielsweise liegt im Stoffstrom S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und Wasser das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,001 : 1 bis 5 : 1. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,02 : 1 bis 0,1 : 1.

Bevorzugt liegen im Stoffstrom S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und Wasser das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,02 : 1 bis 0,1 : 1.

Was den Stoffstrom S0b anbelangt, so ist es bevorzugt, dass von 80 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 98 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99 bis 100 Gewichts-% des Stoffstroms S0b aus Methanol bestehen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S0b.

Grundsätzlich kann der Stoffstrom S0a vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) jede für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Temperatur aufweisen. Bevorzugt weist der Stoffstrom S0a vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 90 °C auf.

Ebenso kann der Stoffstrom S0a vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) jeden für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Druck aufweisen. Bevorzugt weist der Stoffstrom S0a vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar auf.

Bevorzugt weist der Stoffstrom S0a vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100 °C, bevorzugt im Bereich von 75 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 90 °C und gleichzeitig für jeden der genannten Temperaturbereiche einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar auf.

Grundsätzlich kann der Stoffstrom S0b vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0a gemäß (a) jede für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Temperatur aufweisen. Bevorzugt weist der Stoffstrom S0b vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0a gemäß (a) eine Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, bevorzugt im Bereich von 15 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C auf.

Ebenso kann der Stoffstrom S0b vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0a gemäß (a) jeden für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Druck aufweisen. Bevorzugt weist der Stoffstrom S0b vor dem Kontaktieren mit dem Stoffstrom S0a gemäß (a) einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar auf.

Bevorzugt weist der Stoffstrom S0b vor dem Vermischen mit dem Stoffstrom S0a gemäß (a) eine Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 15 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C und gleichzeitig für jeden der genannten Temperaturbereiche einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar auf.

Der in (a) erhaltene Stoffstrom S0c ist bezüglich Inertgas abgereichert. Der Begriff „abgereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Inertgas bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S0c kleiner ist als der Gewichtsanteil an Inertgas bezogen auf das Gesamtgewicht des durch Mischen von S0a und S0b erhaltenen Gemischs. Der Begriff „angereichert“, wie er in diesem Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Inertgas bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S0c größer ist als der Gewichtsanteil an Inertgas bezogen auf das Gesamtgewicht des durch Mischen von S0a und S0b erhaltenen Gemischs.

Der bezüglich Inertgas abgereicherte Stoffstrom S0c besteht bevorzugt von 80 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 98 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99 bis 100 Gewichts-% aus Methanol, Formaldehyd und bevorzugt Wasser.

Weiter bevorzugt weist der bezüglich Inertgas abgereicherte Stoffstrom S0c einen Inertgasgehalt von 0 bis 1 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 0,1 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 0,01 Gewichts-% auf.

5

Das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) kann in jeder geeigneten Weise erfolgen. Beispielsweise kann das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) in einer kontinuierlichen oder in einer diskontinuierlichen oder in einer halbkontinuierlichen Fahrweise betrieben werden, wobei eine kontinuierliche Fahrweise bevorzugt ist. Beispielsweise kann das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) in kontinuierlicher Fahrweise im Gleichstrom von S0a und S0b oder im Gegenstrom von S0a und S0b erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) kontinuierlich im Gegenstrom von S0a und S0b.

10

Das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) im Gegenstrom von S0a und S0b kann in jeder geeigneten Vorrichtung oder jeder geeigneten Kombination von Vorrichtungen erfolgen, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne eingesetzt wird. Unter dem Begriff „Kolonne“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine säulenförmige Vorrichtung mit trennwirksamen Einbauten zu verstehen. Unter dem Begriff „trennwirksame Einbauten“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind Querstrom- oder Austauschböden wie beispielsweise Glockenböden, Ventiltböden, Siebböden, Gitterböden, Dualflow-Böden, Thormann-Böden, Tunnel-Böden sowie strukturierte Packungen und ungeordnete Füllkörper zu verstehen. Ebenso sind Kombinationen aus mindestens einem Bodentyp und Packungen oder Füllkörpern oder Kombinationen aus mindestens einem Bodentyp und Packungen und Füllkörpern denkbar, wobei die trennwirksamen Einbauten oder Kombinationen aus zwei oder mehr davon entlang der Längsachse oder entlang des Querschnitts der Kolonne oder entlang der Längsachse und entlang des Querschnitts der Kolonne variieren können. Besonders bevorzugt erfindungsgemäß wird eine Kolonne, ausgestattet mit Füllkörpern, eingesetzt.

15

20

25

30

35

Grundsätzlich ist die mindestens eine Kolonne für das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) hinsichtlich der theoretischen Trennstufen nicht beschränkt, sofern in (a) ein bezüglich Inertgas abgereicherter Stoffstrom S0c und ein bezüglich Inertgas angereicherter Stoffstrom S0 erhalten werden. Bevorzugt weist die mindestens eine Kolonne für das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) 2 bis 20, weiter bevorzugt 3 bis 15, weiter bevorzugt 4 bis 10, weiter bevorzugt 5 bis 7 theoretische Trennstufen auf.

40

Grundsätzlich kann das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) bei jedem Druck erfolgen, sofern in (a) ein bezüglich Inertgas abgereicherter Stoffstrom S0c und ein bezüglich Inertgas angereicherter Stoffstrom S0 erhalten werden. Bevorzugt erfolgt das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 1 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 2,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2 bar.

Ebenso kann das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) grundsätzlich bei jeder Temperatur erfolgen, sofern in (a) ein bezüglich Inertgas abgereicherter Stoffstrom S0c und ein bezüglich Inertgas angereicherter Stoffstrom S0 erhalten werden. Bevorzugt erfolgt das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 80 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 45 bis 75 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 °C.

Bevorzugt wird das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 1 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 2,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2 bar und gleichzeitig für jeden der genannten Druckbereiche bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 80 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 45 bis 75 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 °C durchgeführt.

Grundsätzlich kann der bezüglich Inertgas angereicherte Stoffstrom S0 im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Kopf der Kolonne entnommen werden. Bevorzugt wird der Strom S0 vom Kopf der Kolonne entnommen.

Grundsätzlich kann der bezüglich Inertgas abgereicherte Stoffstrom S0c im Abtriebsteil der Kolonne oder vom Sumpf der Kolonne entnommen werden. Bevorzugt wird der Strom S0c vom Sumpf der Kolonne entnommen.

Der bezüglich Inertgas abgereicherte Stoffstrom S0c ist hinsichtlich seiner weiteren Verwendung grundsätzlich nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, dass der Stoffstrom S0c zumindest teilweise einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt wird. Ebenso ist es möglich, dass mindestens ein Teil des Stoffstroms S0c als Rücklauf in die Kolonne eingespeist wird. Sofern mindestens ein Teil des Stoffstroms S0c als Rücklauf in die Kolonne eingespeist wird, kann dies im Abtriebsteil der Kolonne, im Verstärkungsteil der Kolonne oder am Kopf der Kolonne erfolgen. Bevorzugt wird mindestens ein Teil des Stroms S0c als Rücklauf in die Kolonne, bevorzugt in den Kopf der Kolonne, eingespeist.

Sofern mindestens ein Teil des Stroms S0c als Rücklauf in die Kolonne, bevorzugt in den Kopf der Kolonne, eingespeist wird, ist der Rücklauf grundsätzlich hinsichtlich der Temperatur vor dem Einspeisen nicht beschränkt und kann nach der Entnahme und vor dem Einspeisen konstant gehalten, erwärmt oder abgekühlt werden. Bevorzugt wird der mindestens eine Teil des Stoffstroms S0c vor dem Einspeisen auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 85 bis 99 °C, weiter bevorzugt von 90 bis 98 °C erwärmt.

Grundsätzlich kann zum Erwärmen des mindestens einen Teils in die mindestens eine Kolonne gemäß (a) rückgeführten Stoffstroms S0c jede beliebige Wärmequelle verwendet werden. Beispielsweise kommen hier alle dem Fachmann bekannten Formen von Wärmetauschern in Betracht, beispielsweise Platten-, Rohrbündel- und Spiralwärmetauscher. Bevorzugt erfolgt das Erwärmen des mindestens einen Teils des in die mindestens eine Kolonne gemäß (a) rückgeführten Stoffstroms S0c wärmeintegriert unter Verwendung mindestens eines Teils mindestens

eines weiteren Stoffstroms des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bevorzugt wird die zum Erwärmen des rückgeführten, mindestens einen Teils des Stoffstroms S0c benötigte Energie dem Sumpf der Kolonne gemäß (ii), bevorzugt über mindestens einen Wärmetauscher, entnommen.

- 5 Bevorzugt werden von 50 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 99 Gewichts-% des Stoffstroms S0c als Rücklauf, bevorzugt in den Kopf der Kolonne, eingespeist.

Abtrennen gemäß (ii)

- 10 Gemäß (ii) wird mindestens ein Teil des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption des Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines Stoffstroms S2 enthaltend mindestens einen Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd
15 abgetrennt.

- Der Begriff „Absorbens“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, steht für ein im Rahmen einer Absorption verwendete Absorptionsmittel, in dem eine zu absorbierende Verbindung absorbiert werden kann. Der Begriff „Absorbat“, wie er im Kontext der vorliegenden
20 Erfindung verwendet wird, steht für die Gesamtheit der Verbindungen, die im Rahmen einer Absorption in einem Absorbens absorbiert werden. Das Absorbens zeichnet sich bevorzugt dadurch aus, dass es eine erhöhte Affinität zu Formaldehyd aufweist und selbiges somit unter den Absorptionsbedingungen bevorzugt (insbesondere gegenüber dem Inertgas) aufnimmt. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Absorbens, das unter den Absorptionsbedingungen zu einem die Absorptionsvorrichtung verlassenden Absorptionsproduktstrom
25 S3 führt. Dieser enthält bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an Inertgas einen um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduzierten Massenstrom an Inertgas.

- 30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch das wie oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend

- (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas;
35 (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend den abgetrennten Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;
40 (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und

(iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure, wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S3 der Massenstrom an Inertgas bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an Inertgas um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist.

Das Abtrennen gemäß (ii) von mindestens einem Teil des im Stoffstrom S1 enthaltenen Formaldehyds durch Einsatz eines Absorbens von mindestens einem Teil des in Stoffstrom S1 enthaltenen Inertgases bietet gegenüber bisherigen Verfahren den Vorteil, dass die anschließende Aldolkondensationsreaktion am bezüglich Inertgas gering bis unverdünnten Reaktantenstoffstrom durchgeführt werden kann, wodurch eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden kann.

Weiter wurde erfindungsgemäß gefunden, dass der aus der Partialoxidation des Methanols erhaltene Stoffstrom gegebenenfalls molekularen Wasserstoff enthalten kann. Das Absorbens zeichnet sich bevorzugt dadurch aus, dass es eine erhöhte Affinität zu Formaldehyd aufweist und selbiges somit unter den Absorptionsbedingungen bevorzugt gegenüber dem molekularen Wasserstoff aufnimmt. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Absorbens, das unter den Absorptionsbedingungen zu einem die Absorptionsvorrichtung verlassenden Absorptionsproduktstrom S3 führt. Dieser enthält bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an molekularem Wasserstoff einen um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduzierten Massenstrom an molekularem Wasserstoff.

Damit bietet das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für den Fall, dass das Verfahren im industriellen Maßstab und unter Verwendung von einer oder mehrerer Rückführungen von Stoffströmen durchgeführt wird, zusätzlich den Vorteil, dass sich die Konzentration an molekularem Wasserstoff im System nicht aufpegeln kann und somit beispielsweise die Gefahr einer Knallgasreaktion vermieden wird.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch das wie oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend

- (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Inertgas und molekularen Wasserstoff;
- (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases und eines Teils des in S1 enthaltenen molekularen Wasserstoffs von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend mindestens den abgetrennten Teil des Inertgases und mindestens den abgetrennten Teil des molekularen Wasserstoffs und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;

(iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und

5 (iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure, wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S3 der Massenstrom an Inertgas bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an Inertgas um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist und wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstroms S3 der Massenstrom an molekularem Wasserstoff bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an molekularem Wasserstoff um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist.

15 Zusätzlich wurde erfindungsgemäß gefunden, dass der aus der Partialoxidation des Methanols erhaltene Stoffstrom gegebenenfalls nicht umgesetztes Methanol enthalten kann. Bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Absorbens einzusetzen, das gemäß (ii) unter den Absorptionsbedingungen höchstens einen Teil, bevorzugt von 50 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 90 Gewichts-% des in S1 enthaltenen Methanols absorbiert. In diesem Fall zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass im Rahmen der Absorption gemäß (ii) ein Teil des in S1 enthaltenen Methanols über den Stoffstrom S2 ausgeschleust wird und damit der Stoffstrom S3 bezüglich Methanol angereichert ist, was dazu führt, dass die anschließende Aldolkondensationsreaktion mit einem mit Methanol allenfalls noch gering verdünnten Reaktantenstoffstrom durchgeführt werden kann, wodurch eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute an Zielprodukt erreicht werden kann.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch das wie oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend

- 30 (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Inertgas und Methanol
- (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases und mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Methanols von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend mindestens den abgetrennten Teil des Inertgases und mindestens den abgetrennten Teil des Methanols und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;
- 35 (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und
- 40

(iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure, wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S3 der Massenstrom an Inertgas bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an Inertgas um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist und wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstroms S3 von 50 bis 99 Gewichts-%, bevorzugt von 65 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 75 bis 90 Gewichts-% des in S1 enthaltenen Methanols enthalten sind.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch das wie oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend

(i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd, Inertgas, molekularen Wasserstoff und Methanol;

(ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases, mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen molekularen Wasserstoffs und mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Methanols von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend mindestens den abgetrennten Teil des Inertgases, mindestens den abgetrennten Teil des molekularen Wasserstoffs und mindestens den abgetrennten Teil des Methanols und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;

(iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und

(iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure,

wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S3 der Massenstrom an Inertgas bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an Inertgas um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist und wobei im gemäß (ii) erhaltenen Absorbat und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstroms S3 der Massenstrom an molekularem Wasserstoff bezogen auf den im der Absorptionsvorrichtung zugeführten Stoffstrom S1 enthaltenen Massenstrom an molekularem Wasserstoff um mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 %, besonders bevorzugt mindestens 99 % reduziert ist und im gemäß (ii) erhaltenen Stoffstroms S3 von 50 bis 90 Gewichts-%, bevorzugt von 65 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 90 Gewichts-% des in S1 enthaltenen Methanols enthalten sind.

Grundsätzlich ist das Absorbens im Hinblick auf seine chemische Natur keiner besonderen Beschränkung unterworfen, solange die erfindungsgemäße Absorption durchgeführt werden kann. Bevorzugt enthält das Absorbens gemäß (ii) Wasser oder Formaldehyd oder Essigsäure oder

- ein Gemisch aus Formaldehyd und Wasser oder ein Gemisch aus Formaldehyd und Essigsäure oder ein Gemisch aus Essigsäure und Wasser oder ein Gemisch aus Formaldehyd, Essigsäure und Wasser. Weiter bevorzugt bestehen mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% des Absorbens, bezogen auf
- 5 dessen Gesamtgewicht, gemäß (ii) aus Wasser oder aus Formaldehyd oder aus Essigsäure oder aus einem Gemisch aus Formaldehyd und Wasser oder aus einem Gemisch aus Formaldehyd und Essigsäure oder aus einem Gemisch aus Essigsäure und Wasser oder aus einem Gemisch aus Formaldehyd, Essigsäure und Wasser.
- 10 Weiter bevorzugt enthält das Absorbens gemäß (ii) Wasser, bevorzugt Wasser und Formaldehyd. Weiter bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Absorbens gemäß (ii) aus Wasser und Formaldehyd.
- 15 Insbesondere in demjenigen bevorzugten Fall, gemäß welchem das Absorbens gemäß (ii) Wasser und Formaldehyd enthält, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens eine Teilmenge des in (ii) eingesetzten Absorbens ein aus einem der relevanten Absorption nachgeschalteten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in die relevante Absorption rückgeführter Bestandteil dieses Absorbens sein. Dies hat den Vorteil, dass dem erfindungs-
- 20 gemäßen Verfahren nicht in notwendiger Weise Wasser als Absorptionsmittel zugeführt werden muss, sondern zum Beispiel Wasser, das bei der Aldolkondensation gemäß (iv) entsteht, bei entsprechender Rückführung wenigstens eine Teilmenge des in (ii) eingesetzten Absorbens sein kann.
- 25 Insbesondere im bevorzugten Fall, gemäß dem das Absorbens gemäß (ii) Wasser und Formaldehyd enthält, wird zumindest ein Teil des Absorbens aus einem der relevanten Absorption nachgelagerten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens zurückgeführt. Dies hat den Vorteil, dass dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht in notwendiger Weise Wasser zugeführt werden muss, sondern dass Wasser, das zum Beispiel bei der Kondensationsreaktion entsteht, ver-
- 30 wendet werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass gleichzeitig nicht umgesetzter Formaldehyd im Verfahren in einfacher Weise wieder verwendet werden kann. Weiterhin hat die Verwendung eines geeigneten, rückgeführten Stoffstroms des Verfahrens als zumindest Teil des gemäß (ii) eingesetzten Absorbens den Vorteil, dass das Nebenprodukt Wasser nur in geringerem Umfang von Formaldehyd getrennt werden muss.
- 35 Ebenso kann in der Aldolkondensation gemäß (iv) nicht umgesetzter Formaldehyd bei entsprechender Rückführung wenigstens eine Teilmenge des in (ii) eingesetzten Absorbens sein. Auf diese Weise wird in der Aldolkondensation gemäß (iv) nicht umgesetzter Formaldehyd vergleichsweise elegant in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt und zur Herstellung von
- 40 Acrylsäure wiederverwendet werden.

Die vorstehende Feststellung bietet insgesamt den Vorteil, dass es bei der Rückführung von im Produktgemisch der Aldolkondensation gemäß (iv) enthaltenen Nebenprodukt Wasser und nicht

umgesetztem Edukt Formaldehyd aus diesem Produktgemisch heraus in das Absorbens zur Absorption gemäß (ii) hinein, erfindungsgemäß ausreichend ist, auf dem Weg dieser Rückführung lediglich eine Teilmenge an Wasser vom rückgeführten Formaldehyd abzutrennen.

- 5 Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Absorbens gemäß (ii) im Bereich von 0 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,5 : 1.

- 10 Was den gemäß (ii) erhaltenen Stoffstrom S2 enthaltend mindestens einen Teil des Inertgases anbelangt, ist es bevorzugt, dass dieser zu mindestens 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 75 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-% aus Inertgas besteht.

- 15 Bevorzugt enthält der Stoffstrom S2, neben Inertgas, zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Methanol, Formaldehyd, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserstoff. Gegebenenfalls enthält der Stoffstrom S2, neben Inertgas und der mindestens einen vorgenannten Verbindung mindestens eine weitere Verbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol, Hemiformal und Kohlenstoffmonoxid. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S2 an dieser
20 mindestens einen, zu Inertgas zusätzlich enthaltenen Verbindung höchstens 30 Gewichts-%, bevorzugt von 1 bis 25 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 20 Gewichts-%.

- 25 Was den gemäß (ii) erhaltene Stoffstrom S3 anbelangt, ist es bevorzugt, dass dieser bezogen auf sein Gesamtgewicht zu mindestens 80 Gewichts-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 95 bis 97 Gewichts-% oder zu mehr aus Wasser und Formaldehyd besteht.

- 30 Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Formaldehyd im Stoffstrom S3 im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,25 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,85 : 1 bis 1,15 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,95 : 1 bis 1,05 : 1.

- 35 Das Abtrennen gemäß (ii) kann in jeder geeigneten Vorrichtung oder in jeder geeigneten Kombination aus Vorrichtungen durchgeführt werden, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne eingesetzt wird, die erfindungsgemäß trennwirksame Einbauten aufweist und in der der Stoffstrom S1 und das Absorbens normalerweise im Gegenstrom geführt werden. Das Absorbens wird in der Kolonne absteigend, der Stoffstrom S1 wird in der Kolonne aufsteigend geführt. Besonders bevorzugt wird eine Absorptionskolonne eingesetzt, welche mit Füllkörpern als trennwirksame Einbauten ausgestattet ist.

- 40 Grundsätzlich ist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (ii) hinsichtlich der theoretischen Trennstufen nicht beschränkt, sofern in (ii) ein Stoffstrom S2 enthaltend mindestens einen Teil des Inertgases und eine Stoffstrom S3 enthaltend Formaldehyd erhalten werden. Bevorzugt weist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (ii) 4 bis 30, weiter

bevorzugt 6 bis 20, weiter bevorzugt 8 bis 15, weiter bevorzugt 10 bis 14 theoretische Trennstufen auf.

5 Grundsätzlich kann das Abtrennen gemäß (ii) bei jedem geeigneten Druck erfolgen, sofern in (ii) ein Stoffstrom S2 enthaltend mindestens einen Teil des Inertgases und einen Stoffstrom S3 enthaltend Formaldehyd erhalten werden. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (ii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,5 bis 2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,75 bis 1,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,25 bar.

10 Grundsätzlich kann das Auftrennen gemäß (ii) bei jeder geeigneten Temperatur erfolgen, sofern in (ii) ein Stoffstrom S2 enthaltend mindestens einen Teil des Inertgases und einen Stoffstrom S3 enthaltend Formaldehyd erhalten werden. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (ii) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 60 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 90 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 85 °C.

15 Bevorzugt wird das Auftrennen gemäß (ii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,5 bis 2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,75 bis 1,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,25 bar und gleichzeitig für jeden der genannten Druckbereiche bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 60 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 90 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 85 °C durchgeführt.

20 Grundsätzlich kann der Stoffstrom S3 im Abtriebsteil der Kolonne oder vom Sumpf der Kolonne gemäß (ii) entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S3 vom Sumpf der Kolonne gemäß (ii) entnommen.

25 Grundsätzlich kann der Stoffstrom S2 im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Kopf der Kolonne gemäß (ii) entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S2 vom Kopf der Kolonne gemäß (ii) entnommen.

30 Der bevorzugt vom Sumpf der Kolonne entnommene Stoffstrom S3 ist hinsichtlich seiner weiteren Verwendung grundsätzlich nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, dass der Stoffstrom S3 zumindest teilweise einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt wird. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S3 als Absorbens in die Kolonne gemäß (ii) rückgeführt. Diese Rückführung kann in den Abtriebsteil der Kolonne, in den Verstärkungsteil der Kolonne oder auf den Kopf der Kolonne erfolgen. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S3, bevorzugt von 75 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 85 Gewichts-% des Stoffstroms S3, gegebenenfalls nach Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 70 °C, bevorzugt im Bereich von 65 bis 70 °C, in den unteren Teil, weiter bevorzugt in den untersten Flüssigkeitsverteiler der Kolonne gemäß (ii) als Absorbens rückgeführt.

40 Bevorzugt wird der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem unteren Teil ein Stoffstrom entnommen und in einen darüber liegenden Teil, vorzugsweise 1 bis 3 theoretische Trennstufen darüber liegenden Teil rückgeführt, wobei die Zusammensetzung dieses entnommenen und in

einen darüber liegenden Teil rückgeführten Stoffstroms grundsätzlich hinsichtlich der Zusammensetzung nicht beschränkt ist. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gewichts-% des entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd. Der aus mindestens einem unteren Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommene Stoffstrom kann isotherm in einen darüber liegenden Teil rückgeführt oder erwärmt oder abgekühlt werden. Bevorzugt wird der aus mindestens einem unteren Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommene Stoffstrom vor dem Rückführen in die Kolonne auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 60 °C, bevorzugt im Bereich von 55 bis 60 °C abgekühlt.

Bevorzugt wird der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem mittleren Teil ein Stoffstrom entnommen und in einen darüber liegenden Teil, vorzugsweise 1 bis 3 theoretische Trennstufen darüber liegenden Teil rückgeführt, wobei die Zusammensetzung dieses entnommenen und in einen darüber liegenden Teil rückgeführten Stoffstroms grundsätzlich hinsichtlich der Zusammensetzung nicht beschränkt ist. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 93 Gewichts-% des entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd. Der aus mindestens einem mittleren Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommene Stoffstrom kann isotherm in einen darüber liegenden Teil rückgeführt oder erwärmt oder abgekühlt werden. Bevorzugt wird der aus mindestens einem mittleren Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommene Stoffstrom vor dem Rückführen auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 40 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C abgekühlt.

Als weitere integrative Maßnahme des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung wird bevorzugt ein Stoffstrom, der bevorzugt der Absorptionskolonnen gemäß (ii) in flüssiger Phase entnommen wird, als externer Rücklauf in die gemäß (a) bevorzugt eingesetzte Kolonne, weiter bevorzugt eingesetzte Sättigungskolonne, rückgeführt, womit durch diese Rückführung eines Stroms aus der erfindungsgemäßen Absorption in die vorgelagerte Stufe der Partialoxidation des Methanols die Gesamteffizienz des Verfahrens weiter gesteigert wird, weil dadurch mindestens eine Teilmenge an Wasser dem Strom S0 beigemischt wird, was überraschenderweise die Selektivität der Oxidationsreaktion von Methanol zu Formaldehyd steigert.

Daher umfasst das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt

(a) kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0, wobei das Kontaktieren gemäß (a) im Gegenstrom erfolgt, wobei eine Kolonne eingesetzt wird;

wobei der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem oberen Teil ein flüssiger Stoffstrom entnommen wird und mindestens teilweise in (a) rückgeführt wird, bevorzugt als externer Rücklauf in die Kolonne, weiter bevorzugt in den Kopf der Kolonne.

Der aus mindestens einem oberen Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommene Stoffstrom ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung grundsätzlich nicht beschränkt. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 92 bis

95 Gewichts-% des aus dem mindestens einen oberen Teil der Kolonne entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd.

Herstellen eines Stoffstroms S4 gemäß (iii)

5

Gemäß Stufe (iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mit dem Stoffstrom S3 und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure der Stoffstrom S4 hergestellt, wobei der Stoffstrom S4, nicht nur mit dem Stoffstrom S3 und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure, sondern gegebenenfalls einem oder mehr als einem weiteren Stoffstrom hergestellt werden kann. Beispielsweise eignen sich als ein weiterer oder als mehr als ein weiterer Stoffstrom die unten beschriebenen Stoffströme S4a und S4b.

10

Was die Zusammensetzung des Stoffstroms S4 anbelangt, ist es bevorzugt, dass dieser zu mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 96 bis 98 Gewichts-% aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S4 besteht.

15

Bevorzugt enthält der Stoffstrom S4 bis zu 90 Gewichts-% Inertgas. Dabei ist gemäß einer ersten Ausführungsform weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S4 von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält. Gemäß einer zweiten Ausführungsform ist es bevorzugt, dass der Stoffstrom S4 von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.

20

Der Stoffstrom S4, der zu mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt zu 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 96 bis 98 Gewichts-% aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas besteht, ist hinsichtlich des Inertgasgehalts gleichermaßen grundsätzlich nicht beschränkt. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S4 bis zu 90 Gewichts-% Inertgas. Dabei ist weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S4 von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält. Gleichermaßen ist dabei weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S4 von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.

25

Der Stoffstrom S4, der zu mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt zu 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 96 bis 98 Gewichts-% aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas besteht, weist anwendungstechnisch zweckmäßig ein Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser auf, das bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 3 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,85 : 1 bis 2 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

30

35

40

Der Stoffstrom S4, der zu mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt zu 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 96 bis 98 Gewichts-% aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas besteht, weist anwendungstechnisch zweckmäßig ein Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Wasser auf, das bevorzugt im Bereich von 6 : 1 bis 12 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 7 : 1 bis 11 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 8 : 1 bis 10 : 1 liegt.

Bevorzugt liegen im Stoffstrom S4, der zu mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt zu 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 96 bis 98 Gewichts-% aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas besteht, das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,75 : 1 bis 3 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,85 : 1 bis 2 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der genannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Wasser im Bereich von 6 : 1 bis 12 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 7 : 1 bis 11 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 8 : 1 bis 10 : 1.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S4 aus Formaldehyd, Wasser und Essigsäure besteht. Möglich ist, dass der Stoffstrom S4 Verdünnungsmittel oder Trägergase als weitere Komponenten enthält. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S4 neben Formaldehyd, Wasser und Essigsäure zusätzlich eine oder mehr als eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methanol, Ethen, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S4 an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-% beträgt.

Der gemäß (iii) eingesetzte Stoffstrom S5 enthält Essigsäure und dient der Herstellung des Stoffstroms S4. Grundsätzlich ist es möglich, dass der Stoffstrom S5 aus mehreren Stoffströmen hergestellt wird, von denen mindestens einer Essigsäure enthält. Bevorzugt wird der Stoffstrom S5 aus einem Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure und einem Stoffstrom S5b enthaltend Essigsäure hergestellt, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S5b ein hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist.

Ein Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure ist hinsichtlich seines Gehalts an Essigsäure grundsätzlich nicht beschränkt. Bevorzugt bestehen mindestens 50 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 75 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Stoffstroms S5a aus Essigsäure.

Bevorzugt enthält ein Stoffstrom S5a zusätzlich zu Essigsäure mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Propionsäure und Acrylsäure, bevorzugt Wasser und Propionsäure, wobei grundsätzlich keine Beschränkung hinsichtlich des Gesamtgehalts eines Stoffstroms S5a an diesen Verbindungen besteht. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt eines Stoffstroms S5a an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, höchstens 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 5 Gewichts-%.

Ein bevorzugt hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom S5b ist grundsätzlich hinsichtlich des Gehalts an Essigsäure nicht beschränkt. Bevorzugt bestehen mindestens 50 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-% eines hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführten Stoffstroms S5b aus Essigsäure.

Bevorzugt enthält ein Stoffstrom S5b zusätzlich zu Essigsäure eine oder mehr als eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser und Acrylsäure. Bevorzugt enthält ein Stoffstrom S5b zusätzlich zu Essigsäure noch Wasser und Acrylsäure. Weiter bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt eines Stroms S5b an Wasser und Acrylsäure höchstens 5 Gewichts-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 4 Gewichts-%.

Wie oben beschrieben, wird der Stoffstrom S4 gemäß (iii), neben einem Stoffstrom S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure, zusätzlich mit einem oder mehr als einem weiteren Stoffstrom hergestellt. Bevorzugt wird gemäß (iii) als ein oder mehr als ein weiterer Stoffstrom ein Stoffstrom S4a bevorzugt enthaltend Inertgas Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid eingesetzt. Hierbei ist es weiter bevorzugt, dass mindestens ein Teil eines Stoffstroms S4a ein hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist.

Ein hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung grundsätzlich nicht beschränkt. Bevorzugt bestehen mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 85 bis 90 Gewichts-% eines hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführten Stoffstroms S4a aus Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass ein Stoffstrom S4a aus Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S4a zusätzlich eine oder mehr als eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol und Hemiformal. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S4a an diesen Verbindungen höchstens 20 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 20 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-%.

Weiter bevorzugt wird der Stoffstrom S4 aus dem Stoffstrom S3, dem Stoffstrom S5, bevorzugt einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid, und zusätzlich einem oder mehr als einem, bevorzugt einem, Inertgasstoffstrom S4b hergestellt. Grundsätzlich kommen in diesem Kontext der vorliegenden Erfindung als Inertgas sämtliche unter den Verfahrensbedingungen gasförmigen inerten Materialien in Betracht, wobei der Begriff „Inertgas“, ein einzelnes Gas oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Gasen umfasst. Beispielsweise kommen als Inertgas Helium, Neon, Argon, Krypton, Radon, Xenon, Stickstoff,

Schwefelhexafluorid und Gasgemische aus zwei oder mehr davon in Betracht. Bevorzugt enthält das Inertgas in Stoffstrom S4b Stickstoff, wobei grundsätzlich keine Beschränkungen hinsichtlich des Gehalts an Stickstoff bestehen. Bevorzugt bestehen mindestens 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% des Inertgases in Stoffstrom S4b aus Stickstoff.

Inkontaktbringen gemäß (iv)

Gemäß Stufe (iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Stoffstrom S4, bevorzugt gasförmig, mit einem Aldolkondensationskatalysator, der bevorzugt in fester Form vorliegt, unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure in Kontakt gebracht.

Unter dem Begriff „Aldolkondensationskatalysator“, wie er in diesem Kontext der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, wird jeder Katalysator verstanden, der eine Aldolkondensation der beiden Verbindungen Formaldehyd und Essigsäure zu Acrylsäure zu katalysieren vermag.

Grundsätzlich kommen erfindungsgemäß sämtliche geeigneten Aldolkondensationskatalysatoren in Betracht. Beispielsweise sind etwa als Vollkatalysator oder geträgert eingesetzte Alkali- oder Alkalierde-Metalloxide, Vanadinoxid enthaltende Mischoxide, Alumosilikate oder Zeolithe zu nennen. Bevorzugt enthält der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) Vanadium und gegebenenfalls Phosphor, weiter bevorzugt Vanadium und Phosphor, weiter bevorzugt ein Vanadium-Phosphoroxid. Weiter bevorzugt enthält der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) ein Vanadium-Phosphoroxid mit der allgemeinen Summenformel $V_2O_x(PO_4)_y$, wobei x bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,75, weiter bevorzugt von 1,5 bis 2,25 liegt und y bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,5, weiter bevorzugt von 1,8 bis 2,3 liegt.

Bevorzugt liegt der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) als Vollkatalysator oder geträgert auf mindestens einem Trägermaterial vor. Sofern der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) geträgert auf mindestens einem Trägermaterial vorliegt, ist das mindestens eine Trägermaterial bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 und Mischungen aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt wird der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) als Vollkatalysator eingesetzt.

Der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) kann beispielsweise als Granulat oder Stränge in Form von Zylindern, Kugeln, Hohlzylindern, in Sternenform, in Tablettenform oder als Gemisch davon vorliegen. Bevorzugt liegt der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) in Strängen vor, wobei die Stränge in ihrem Querschnitt rechteckig, dreieckig, hexagonal, quadratisch, polygon, oval oder kreisförmig geformt sind. Besonders bevorzugt wird ein Aldolkondensationskatalysator in Strängen mit rundem Querschnitt eingesetzt, wobei der Durchmesser der runden Querschnittsfläche im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 80 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 30 mm und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle die Länge der Stränge im Bereich von 0,1 bis 100

mm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 80 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 70 mm liegt.

5 Das Inkontaktbringen gemäß (iv) erfolgt bevorzugt in mindestens einem Reaktor, weiter bevorzugt in mindestens zwei Reaktoren, beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Reaktoren, wobei mindestens zwei Reaktoren parallel oder mindestens zwei Reaktoren seriell oder mindestens zwei Reaktoren parallel und mindestens zwei Reaktoren seriell angeordnet sein können.

10 Ebenso ist es möglich, dass mindestens zwei, bevorzugt zwei, drei, vier oder fünf, weiter bevorzugt zwei, drei oder vier, weiter bevorzugt zwei oder drei, weiter bevorzugt zwei parallel geschaltete Reaktoren alternierend eingesetzt werden, wobei bei dieser alternierenden Fahrweise stets mindestens ein Reaktor im Betrieb ist. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (iv) in mindestens einem, bevorzugt mindestens zwei Reaktoren, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren, die weiter bevorzugt alternierend betrieben werden. Bevorzugt sind diese Reaktoren als Festbettreaktoren, zum Beispiel als Rohrbündelreaktoren oder
15 Thermoplatenreaktoren ausgestaltet. Im Fall eines Rohrbündelreaktors befindet sich das katalytisch wirksame Festbett vorteilhaft in den von fluidem Wärmeträger umströmten Kontaktrohren.

20 Die Katalysatorbelastung hinsichtlich des Inkontaktbringens gemäß (iv) im Reaktor wird vorzugsweise so gewählt, dass ein ausgewogenes Verhältnis der Parameter Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Reaktorgeometrie und Reaktordimension realisiert werden kann, wobei die Katalysatorbelastung im Hinblick auf das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Reaktor definiert ist als Masse an S4 in kg pro Stunde und pro Masse an Aldolkondensationskatalysator in kg. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Festbettreaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 0,01 bis 50 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 40 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 kg/(h*kg).
25

30 Das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Reaktor ist hinsichtlich der Temperatur des Katalysatorbettes keiner besonderen Beschränkungen unterworfen, sofern durch das Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 mit dem Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) ein Stoffstrom S6 enthaltend Acrylsäure erhalten wird. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Reaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 200 bis 450 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C.

35 Das Inkontaktbringen gemäß (iv) ist hinsichtlich des Druckes im Reaktor keiner besonderen Beschränkungen unterworfen, sofern durch das Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 mit dem Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) ein Stoffstrom S6 enthaltend Acrylsäure erhalten wird. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Reaktor bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich
40 von 1 bis 1,8 bar.

24

Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Reaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 200 bis 450 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C, und gleichzeitig bei jedem der vorher genannten Temperaturbereiche einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 3 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,8 bar.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 aus Acrylsäure besteht. Bevorzugt enthält der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 Acrylsäure und eine oder mehr als eine weitere Verbindung, weiter bevorzugt Acrylsäure und Formaldehyd, weiter bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd und Wasser, weiter bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd, Wasser und Essigsäure, weiter bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd, Wasser, Essigsäure und Inertgas.

Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S6 aus Acrylsäure, Formaldehyd, Wasser, Essigsäure und Inertgas.

Dabei ist es gemäß einer ersten Ausführungsform weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S6 zu 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 0,5 bis 1 Gewichts-% seines Gewichts Inertgas enthält. Gemäß einer zweiten Ausführungsform ist es weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S6 zu 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 40 bis 60 Gewichts-% seines Gewichts Inertgas enthält.

Der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 weist bevorzugt ein Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Wasser im Bereich von 1,0 : 1 bis 2,0 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1,05 : 1 bis 1,75 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 auf.

Das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Essigsäure im Stoffstrom S6 liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,75 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,15 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 : 1 bis 0,25 : 1.

Was das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Formaldehyd im Stoffstrom S6 anbelangt, so liegt dieses bevorzugt im Bereich von 4 : 1 bis 9 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 5 : 1 bis 8 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 6 : 1 bis 7 : 1.

Bevorzugt liegen im Stoffstrom S6 das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Wasser im Bereich von 1,0 : 1 bis 2,0 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1,05 : 1 bis 1,75 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1, das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Essigsäure liegt in allen der zuvor genannten Fälle gleichzeitig im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,75 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,15 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 : 1 bis 0,25 : 1 und das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Formaldehyd liegt in allen vorgenannten Fällen

gleichzeitig im Bereich von 4 : 1 bis 9 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 5 : 1 bis 8 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 6 : 1 bis 7 : 1.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 aus Acrylsäure, Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S6 zusätzlich eine oder mehr als eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S6 an dieser zusätzlichen, einen oder mehr als einen weiteren Verbindung höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-%.

Der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 kann grundsätzlich jede geeignete Temperatur aufweisen. Bevorzugt weist der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 eine Temperatur im Bereich von 200 bis 450 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C auf.

Sofern realisierbar, kann der Stoffstrom S6 bei der genannten Temperatur weiter verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, dass der eine Temperatur im Bereich von 200 bis 450 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C aufweisende, gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 zunächst auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 190 °C, bevorzugt im Bereich von 90 bis 180 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 100 bis 150 °C geeignet abgekühlt wird. Die im Rahmen dieser Abkühlung frei werdende Wärme kann im Verfahren geeignet genutzt werden.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6, entweder ohne zuvor erfolgte Abkühlung oder nach zuvor erfolgter, wie oben beschriebener Abkühlung, in einem oder mehreren, bevorzugt in einem, Pufferbehälter zwischengespeichert, bevor er weiter verwendet wird. Unter anderem erfolgt das Zwischenspeichern bevorzugt erfindungsgemäß, um möglicherweise auftretende geringfügige Schwankungen in der Zusammensetzung des Stoffstroms S6, die im Rahmen der erfindungsgemäß bevorzugt kontinuierlich durchgeführten Fahrweise des Gesamtverfahrens auftreten können, auszugleichen und so zu gewährleisten, dass einer nachgeordneten Verfahrensstufe kontinuierlich ein Stoffstrom mit über der Zeit vergleichsweise konstanter Zusammensetzung zugeführt wird. Je nach Auslegung des Gesamtverfahrens ist es beispielsweise bevorzugt, eine Menge des Stoffstroms S6, die über einen Zeitraum im Bereich von 1 bis 20 h, bevorzugt von 5 bis 15 h, weiter bevorzugt von 8 bis 12 h anfällt in einem oder mehr als einem Pufferbehälter zwischenspeichern. Der eine oder mehr als eine Pufferbehälter ist in der Regel auf die Zuführtemperatur oder eine unterhalb der Zuführtemperatur liegende Temperatur temperiert.

Abtrennen gemäß (v)

In der Regel wird der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6, wahlweise nach Abkühlen und/oder Zwischenspeichern in einem oder in mehreren Pufferbehältern, einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt, um anwendungstechnisch zweckmäßig in dieser mindestens einen Verfahrensstufe im Stoffstrom S6 neben Acrylsäure gegebenenfalls enthaltenes Wasser und/oder gegebenenfalls enthaltenes Wasser und Formaldehyd von Acrylsäure abzutrennen, wodurch ein im Vergleich zum Stoffstrom S6 an Acrylsäure angereicherter Stoffstrom S8 entsteht. Weiter bevorzugt ist es, dass gemäß dieser zusätzlichen Verfahrensstufe neben dem Stoffstrom S8 ein im Vergleich zu Stoffstrom S6 an Acrylsäure abgereicherter Stoffstrom S7 entsteht.

- 10 Der Begriff „angereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S8 größer ist als der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S6. Der Begriff „abgereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des
- 15 Stoffstroms S7 kleiner ist als der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S6.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, zusätzlich umfassend

- 20 (v) Abtrennen mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds, bevorzugt mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds und Wassers, von mindestens einem Teil der in S6 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure abgereicherten Stoffstroms S7 enthaltend Formaldehyd, bevorzugt Formaldehyd und Wasser, und unter Erhalt eines an Formaldehyd, bevorzugt an Formaldehyd und Wasser abgereicherten
- 25 Stoffstroms S8 enthaltend Acrylsäure.

Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S7 aus Formaldehyd, bevorzugt Formaldehyd und Wasser, besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7 zusätzlich eine oder mehr als eine weitere Verbindung wie beispielsweise Inertgas. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-

30 %, bevorzugt von 90 bis 97 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S7 aus Formaldehyd, Wasser und Inertgas.

- Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7 auf sein Gesamtgewicht bezogen bis zu 90 Gewichts-% Inertgas. Dabei ist es gemäß einer ersten Ausführungsform weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S7 in gleicher Weise bezogen von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält. Gemäß einer zweiten Ausführungsform ist weiter bevorzugt, dass der Stoffstrom S7 bezogen auf sein Gesamtgewicht von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70
- 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Stoffstrom S7 im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1.

- 5 Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S7 aus Formaldehyd, Wasser und Inertgas besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7 zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7 an dieser
- 10 zusätzlichen, mindestens einen Verbindung beträgt bezogen auf sein Gesamtgewicht bevorzugt höchstens 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 3 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-%.

- 15 Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S8 aus Acrylsäure besteht. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S8 zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Essigsäure, Wasser und einem Gemisch davon. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Stoffstroms S8 aus Acrylsäure und Essigsäure.

- 20 Bevorzugt liegt im Stoffstrom S8 das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Essigsäure im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,3 : 1.

- 25 Optional enthält der gemäß (v) erhaltene Stoffstrom S8 zusätzlich zu Acrylsäure und Essigsäure noch Wasser. Bevorzugt beträgt der Gehalt des Stoffstroms S8 an Wasser höchstens 5 Gewichts-%, bevorzugt von 0 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 2 Gewichts-%.

- Was die Abtrennung gemäß (v) anbelangt, so kann diese gemäß jeder geeigneten Methode oder Kombination von Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (v)
- 30 rektifikativ. Zur rektifikativen Abtrennung kann grundsätzlich jede geeignete Vorrichtung oder jede geeignete Kombination von Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die erfindungsgemäß trennwirksame Einbauten aufweist, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne mit trennwirksamen Einbauten
- 35 eingesetzt, weiter bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne eingesetzt, welche mit Stoffaustauschböden als trennwirksame Einbauten ausgestattet ist. Grundsätzlich ist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (v) hinsichtlich der theoretischen Trennstufen nicht beschränkt, sofern das beschriebene Abtrennen gemäß (v) erreicht wird. Bevorzugt weist die mindestens eine Kolonne 30 bis 100, bevorzugt 40 bis 80,
- 40 weiter bevorzugt 50 bis 70, weiter bevorzugt 55 bis 65 theoretische Trennstufen auf.

Grundsätzlich kann das Abtrennen gemäß (v) bei jedem geeigneten Druck erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (v) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,05 bis

6 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 4 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 bar.

5 Ebenso kann das Abtrennen gemäß (v) grundsätzlich bei jeder geeigneten Temperatur erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (v) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 50 bis 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 180 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 100 bis 150 °C.

10 Bevorzugt wird das Auftrennen gemäß (v) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,05 bis 6 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 4 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 bar und gleichzeitig für jeden der genannten Druckbereiche bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 50 bis 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 180 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 100 bis 150 °C durchgeführt.

15 Grundsätzlich kann der Stoffstrom S8 im Abtriebsteil der Kolonne, im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Sumpf der Kolonne entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S8 vom Sumpf der Kolonne entnommen.

20 Der bevorzugt vom Sumpf der Kolonne gemäß (v) entnommene Stoffstrom S8 ist im Hinblick auf seine weitere Verwendung grundsätzlich nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, den Stoffstrom S8 einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzuführen. Bevorzugt ist es, einen Teil des Stoffstroms S8 gegebenenfalls nach Erwärmen und/oder zumindest teilweise Verdampfen, bevorzugt nach zumindest teilweise Verdampfen in das erfindungsgemäße Verfahren, bevorzugt in die in (v) bevorzugt verwendete Kolonne, bevorzugt in den Sumpf der Kolonne zurückzuführen. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S8 nach zumindest teilweise Verdampfen in den Sumpf der Kolonne rückgeführt, wobei die zur Rückführung verwendete Abdampfrate grundsätzlich nicht beschränkt ist. Bevorzugt liegt die zur Rückführung verwendete Abdampfrate im Bereich von 1 bis 40 %, weiter bevorzugt von 2 bis 30 %, weiter bevorzugt von 3 bis 25 %, weiter bevorzugt von 4 bis 20 %, weiter bevorzugt von 5 bis 15 %.

30 Der Begriff „Abdampfrate“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet den massenbezogenen Anteil eines Stoffstroms, der gasförmig aus dem Verdampfer in die zugehörige Kolonne zurückgeführt wird, bezogen auf die Gesamtmasse des flüssig aus der zugehörigen Kolonne dem Verdampfer (Sumpf) zugeführten Stoffstroms.

35 Abtrennen gemäß (vi)

Bevorzugt wird der gemäß (v) erhaltene Stoffstrom S8 mindestens einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt, wobei es bevorzugt ist, in dieser mindestens einen Verfahrensstufe einen Stoffstrom zu erhalten, der gegenüber S8 im Hinblick auf Acrylsäure nochmals angereichert ist.

40 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes (v) umfassendes Verfahren, zusätzlich umfassend

(vi) Abtrennen mindestens eines Teils der in S8 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 abgereicherten Stoffstroms S9 und mindestens eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 angereicherten Stroms S10.

5 Der in (vi) erhaltene Stoffstrom S9 ist bezüglich Acrylsäure abgereichert. Der Begriff „abgereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S9 kleiner ist als der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S8.. Der Begriff „angereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet,
10 dass der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S10 größer ist als der Gewichtsanteil an Acrylsäure bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S8.

Bevorzugt enthält der gemäß (vi) erhaltene Stoffstrom S9 Essigsäure und Wasser. Grundsätzlich ist es denkbar, dass der Stoffstrom S9 aus Essigsäure und Wasser besteht. Bevorzugt bestehen mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von
15 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S9 aus Essigsäure und Wasser.

Bevorzugt enthält der gemäß (vi) erhaltene, bevorzugt Essigsäure und Wasser enthaltende, Stoffstrom S9 zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, bevorzugt mindestens Acrylsäure. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S9 an Acrylsäure höchstens 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 4 Gewichts-%.

Gemäß (vi) wird mindestens ein im Vergleich zu S8 an Acrylsäure und/oder Acrylsäure-Adukten angereicherter Stoffstrom S10 erhalten. Dieser mindestens eine Stoffstrom kann aus einem oder mehreren Einzelströmen bestehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besteht der mindestens eine Stoffstrom S10 bevorzugt aus mindestens zwei Einzelströmen, weiter bevorzugt mindestens dem gasförmigen Stoffstrom S10a und dem flüssigen Stoffstrom S10b. Wie unten beschrieben, werden diese beiden Einzelströme bevorzugt dem Abtriebsteil oder vom
25 Sumpf einer Kolonne, bevorzugt vom Sumpf einer Kolonne, bevorzugt vom Sumpf einer Rektifikationskolonne, entnommen.

Der Begriff „Acrylsäure-Adukte“, wie er im Kontext verwendet wird, bezeichnet reversibel gebildete Komponenten, bevorzugt reversibel gebildete Komponenten mit einem höheren Normal-siedepunkt als Acrylsäure, die durch Dimerisierung bzw. Oligomerisierung von Acrylsäure entstehen.
35

Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 98 bis 99,5 Gewichts-% des Gesamtgewichts des Stoffstroms S10a aus Acrylsäure. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S10a mindestens eine weitere Verbindung, bevorzugt Essigsäure. Bevorzugt beträgt der Gehalt des Stoffstroms S10a an Essigsäure höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2 Gewichts-%.
40

Der gemäß (vi) bevorzugt erhaltene flüssige Stoffstrom S10b enthält zusätzlich zu Acrylsäure beispielsweise Dimere und Oligomere der Acrylsäure. Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 99,9 Gewichts-% des flüssigen Stoffstroms S10b aus Acrylsäure, Diacrylsäure und Acrylsäureoligomeren.

Zusätzlich kann der flüssige Stoffstrom S10b beispielsweise Essigsäure enthalten. Bevorzugt beträgt der Gehalt des flüssigen Stoffstroms S10b an Essigsäure bezogen auf sein Gesamtgewicht höchstens 1 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gewichts-%.

Was die Abtrennung gemäß (vi) anbelangt, so kann diese gemäß jeder geeigneten Methode oder Kombination von Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (vi) rektifikativ. Zur rektifikativen Abtrennung kann grundsätzlich jede geeignete Vorrichtung oder jede geeignete Kombination von Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die erfindungsgemäß trennwirksame Einbauten aufweist, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne mit trennwirksamen Einbauten eingesetzt, weiter bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne eingesetzt, welche mit Stoffaustauschböden, bevorzugt Dualflow-Böden als trennwirksame Einbauten ausgestattet ist.

Grundsätzlich ist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (vi) hinsichtlich der theoretischen Trennstufen nicht beschränkt, sofern das beschriebene Abtrennen gemäß (vi) erreicht wird. Bevorzugt weist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (vi) 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 40, weiter bevorzugt 20 bis 30, weiter bevorzugt 23 bis 27 theoretische Trennstufen auf.

Grundsätzlich kann das Abtrennen gemäß (vi) bei jedem geeigneten Druck erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (vi) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,15 bar.

Ebenso kann das Abtrennen gemäß (vi) grundsätzlich bei jeder geeigneten Temperatur erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (vi) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 110 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 100 °C.

Bevorzugt wird das Abtrennen gemäß (vi) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,15 bar und gleichzeitig für jeden der genannten Druckbereiche bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 110 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 100 °C durchgeführt.

Grundsätzlich kann der Stoffstrom S10a im Abtriebsteil der Kolonne, im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Sumpf der Kolonne entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S10a als Seitenabzug, bevorzugt als gasförmiger Seitenabzug, der Kolonne, weiter bevorzugt als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne entnommen.

5

Grundsätzlich ist der der Kolonne gemäß (vi) als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne entnommene Stoffstrom S10a hinsichtlich seiner weiteren Verwendung nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, den Stoffstrom S10a als Rohacrylsäure-Strom kommerziell zu verwerten, ihn einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzuführen oder ihn durch einen oder mehr als einen weiteren Verfahrensschritt zu einem Reinacrylsäure-Strom zu veredeln. Zur Veredelung kommt zum Beispiel eine rektifikative Feinreinigung, eine Kristallisation oder eine Azeotropdestillation unter Verwendung eines oder mehr als eines geeigneten Hilfsstoffs in Frage.

10

15

Der vom Sumpf der Kolonne gemäß (vi) flüssig entnommene Stoffstrom S10b ist grundsätzlich hinsichtlich seiner weiteren Verwendung nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, den Stoffstrom S10b einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzuführen. Bevorzugt ist es, einen Teil des Stoffstroms S10b gegebenenfalls nach Erwärmen und/oder zumindest teilweise Verdampfen, bevorzugt nach zumindest teilweise Verdampfen in das erfindungsgemäße Verfahren, bevorzugt in den Sumpf der Kolonne gemäß (vi) zurückzuführen. Weiter bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S10b nach zumindest teilweise Verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (vi) rückgeführt. Die zur Rückführung verwendete Abdampftrate ist grundsätzlich nicht beschränkt. Bevorzugt liegt die zur Rückführung verwendete Abdampftrate im Bereich von 1 bis 40 %, weiter bevorzugt von 2 bis 30 %, weiter bevorzugt von 3 bis 25 %, weiter bevorzugt von 4 bis 20 %, weiter bevorzugt von 5 bis 15 %.

20

25

Der vom Sumpf der Kolonne gemäß (vi) flüssig entnommene Stoffstrom S10b kann vor der nach zumindest teilweisen Verdampfen erfolgenden Rückführung in den Sumpf der Kolonne gemäß (vi) einem oder mehr als einem weiteren Verfahrensschritt zugeführt werden, um gegebenenfalls vorliegende Dimere und/oder Oligomere der Acrylsäure zu Acrylsäure zurückzubilden. Zur Rückbildung der gegebenenfalls im Stoffstrom S10b vorliegenden Dimere und/oder Oligomere der Acrylsäure kann grundsätzlich jede geeignete Vorrichtung oder jede geeignete Kombination von Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die erfindungsgemäß trennwirksame Einbauten aufweist, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne mit trennwirksamen Einbauten eingesetzt, weiter bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne eingesetzt, welche mit Stoffaustauschböden, bevorzugt Dualflow-Böden als trennwirksame Einbauten ausgestattet ist.

30

35

40

Der gemäß (vi) erhaltene Stoffstrom S9 kann grundsätzlich im Abtriebsteil der Kolonne gemäß (vi), im Verstärkungsteil der Kolonne gemäß (vi) oder vom Kopf der Kolonne gemäß (vi) entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S9 vom Kopf der Kolonne gemäß (vi) entnommen.

Bevorzugt wird ein erster Teil des vom Kopf der Kolonne gemäß (vi) entnommenen Stoffstroms S9 in kondensierter Form in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) als Rücklauf rückgeführt, wobei das Rücklaufverhältnis grundsätzlich nicht beschränkt ist. Bevorzugt werden von 55 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 65 Gewichts-% von der Gesamtmenge an Stoffstrom S9 in kondensierter Form in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) als Rücklauf rückgeführt. Weiter bevorzugt werden von 55 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 65 Gewichts-% von der Gesamtmenge an Stoffstrom S9 nach Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) als Rücklauf rückgeführt.

Bevorzugt bestehen mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99,9 Gewichts-% der nach Kondensation und Abkühlung in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) rückgeführten Teilmenge des Stoffstroms S9 aus Essigsäure, Acrylsäure und Wasser. Bevorzugt beträgt der Essigsäuregehalt des Stoffstroms S9 mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 96 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 97 Gewichts-%.

Bevorzugt ist es, den Stoffstrom S9, weiter bevorzugt eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9, in das erfindungsgemäße Verfahren rückzuführen. Weiter bevorzugt ist es, eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9 in einen vorhergehenden Schritt des Verfahrens rückzuführen. Insbesondere bevorzugt ist es, eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9 zur Herstellung des oben beschriebenen Stoffstroms S5 zu verwenden. Wie ebenfalls oben beschrieben, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, den Stoffstrom S5 aus einem Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure und aus einem Stoffstrom S5b enthaltend Essigsäure herzustellen, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S5b ein aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist. Dieser mindestens eine Teil des Stoffstroms S5b, der ein aus dem aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist, ist besonders bevorzugt die genannte eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9.

Als eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9 werden bevorzugt von 30 bis 45 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 35 bis 40 Gewichts-% des Stoffstroms S9 in das Verfahren als Stoffstrom S5b rückgeführt wird.

Weiter bevorzugt ist es, diese eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9 vor der Verwendung als Stoffstrom S5b zu kondensieren und bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, abzukühlen.

Wie oben beschrieben, umfasst das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt

(v) Abtrennen mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds, bevorzugt mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds und Wassers, von mindestens einem Teil der in S6 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure angereicherten Stoffstroms S7 enthaltend Formaldehyd, bevorzugt Formaldehyd und Wasser, und un-

ter Erhalt eines an Formaldehyd, bevorzugt an Formaldehyd und Wasser abgereicherten Stoffstroms S8 enthaltend Acrylsäure.

Während der Stoffstrom S8 bevorzugt der Abtrennstufe (vi), wie oben beschrieben, zugeführt wird, wird der gemäß (v) erhaltene Stoffstrom S7 als ganzes oder teilweise in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Bevorzugt ist es, einen Teil des gemäß (v) erhaltenen Stoffstroms S7 in das erfindungsgemäße Verfahren rückzuführen. Insbesondere bevorzugt ist es, einen Teil des Stoffstroms S7 zur Herstellung des oben beschriebenen Stoffstroms S4 zu verwenden. Wie ebenfalls oben beschrieben, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, den Stoffstrom S4 gemäß (iii) aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure und zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid herzustellen, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S4a ein aus dem Verfahren rückgeführter Strom ist. Dieser mindestens eine Teil des Stoffstroms S4a, der ein aus dem aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist, ist besonders bevorzugt der genannte Teil des Stoffstroms S7, der Stoffstrom 7a.

Als Stoffstrom S7a werden in einer ersten Ausführungsform bevorzugt von 2 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 2 bis 8 Gewichts-% an Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt. In einer weiteren Ausführungsform werden als Stoffstrom S7a bevorzugt von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 80 Gewichts-% an Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt.

Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7a Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid, wobei weiter bevorzugt mindestens 80 Gewichts-%, bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 85 bis 90 Gewichts-% des Stoffstroms S7a aus Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid bestehen. Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7a zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol und Hemiformal. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7a an dieser mindestens einen weiteren Verbindung höchstens 20 Gewichts-%, bevorzugt von 5 bis 20 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-%.

Bevorzugt wird der Stoffstrom S7a als unkondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7 dadurch erhalten, dass der Stoffstrom S7 auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C abgekühlt wird. Weiter bevorzugt wird der Stoffstrom S7a vor der Rückführung in das Verfahren als Stoffstrom S4a auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 °C erwärmt. Demgemäß ist es bevorzugt, den Stoffstrom S7a als unkondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7 dadurch erhalten, dass der Stoffstrom S7 auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C abgekühlt wird und vor der Rückführung in das Verfahren als Stoffstrom S4a auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 °C zu erwärmen.

Bevorzugt wird der Stoffstrom S7a vor der Rückführung in das Verfahren als Stoffstrom S4a geeignet verdichtet, bevorzugt auf einen Druck im Bereich von 0,95 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 bar.

5

Bevorzugt ist es erfindungsgemäß, eine oder mehr als eine kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, mindestens einen Stoffstrom S7b dadurch zu erhalten, dass der Stoffstrom S7 auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C abgekühlt wird. Bevorzugt ist es, diese eine oder mehr als eine kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, den Stoffstrom S7b in den Kopf der gemäß (v) bevorzugt eingesetzten Kolonne als externen Rücklauf rückzuführen. Weiter bevorzugt werden als Stoffstrom S7b von 65 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 75 Gewichts-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der einen oder mehr als einen Kondensierten Teilmenge des Stoffstroms S7 in den Kopf der Kolonne gemäß (v) als externer Rücklauf rückgeführt. Weiter bevorzugt werden als Stoffstrom S7b von 65 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 75 Gewichts-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der einen oder mehr als einen Teilmenge des Stoffstroms S7, bevorzugt nach Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (v) als externer Rücklauf rückgeführt.

10

15

Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7b Formaldehyd und Wasser. Weiter bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S7b aus Formaldehyd und Wasser.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser in Stoffstrom S7b im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1.

25

Bevorzugt enthält der Stoffstrom S7b zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7b an dieser mindestens einen weiteren Verbindung höchstens 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 2 bis 5 Gewichts-%.

30

35 Abtrennen gemäß (vii)

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S7, einen Stoffstrom S7c, einer weiteren Verfahrensstufe zuzuführen, in der ein bezüglich Formaldehyd angereicherter Stoffstrom S11 und ein bezüglich Formaldehyd abgereicherter Stoffstrom S12 erhalten werden. Der zusätzliche Vorteil dieser weiteren Abtrennstufe ist in der Tatsache zu sehen, dass der bezüglich Formaldehyd angereicherte Stoffstrom S11, wie weiter unten beschrieben, in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt

40

werden kann und dadurch die Gesamteffizienz des Verfahrens nochmals gesteigert werden kann.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschrieben erfindungsgemäßes (v) umfassendes Verfahren, zusätzlich umfassend

(vii) Auftrennen des Stoffstroms S7c in einen bezüglich Formaldehyd angereicherten Stoffstrom S11 und einen bezüglich Formaldehyd abgereicherten Stoffstrom S12,

wobei der Stoffstrom S7c eine Teilmenge der durch Abkühlung des Stoffstroms S7 erhaltenen ein oder mehr als einen kondensierten Teilmenge des Stoffstroms S7 ist, bevorzugt von 10 bis 33 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 26 Gewichts-% der Gesamtmenge der durch Abkühlung des Stoffstroms S7 erhaltenen ein oder mehr als einen kondensierten Teilmenge des Stoffstroms S7.

Der in (vii) erhaltene Stoffstrom S11 ist im Vergleich zu S7c bezüglich Formaldehyd angereichert. Der Begriff „angereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Formaldehyd bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S11 größer ist als der Gewichtsanteil an Formaldehyd bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S7c. Der Begriff „abgereichert“, wie er im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass der Gewichtsanteil an Formaldehyd bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S12 kleiner ist als der Gewichtsanteil an Formaldehyd bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffstroms S7c.

Bevorzugt bestehen mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S11 aus Formaldehyd und Wasser.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser in diesem Stoffstrom S11 im Bereich von 0,25 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,3 : 1 bis 0,8 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,35 : 1 bis 0,5 : 1.

Bevorzugt enthält der Stoffstrom S11 zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S11 an dieser mindestens einen weiteren Verbindung höchstens 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 2 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-%.

Bevorzugt bestehen mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 98 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99 bis 99,9 Gewichts-% des Stoffstroms S12 aus Wasser und Formaldehyd.

Bevorzugt enthält dieser Stoffstrom S12 mindestens eine weitere Verbindung, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Essigsäure, Methanol und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Stoffstroms S12

an dieser mindestens einen weiteren Verbindung höchstens 2 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 1 Gewichts-%.

5 Was die Abtrennung gemäß (vii) anbelangt, so kann diese gemäß jeder geeigneten Methode oder Kombination von Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (vi) rektifikativ. Zur rektifikativen Abtrennung kann grundsätzlich jede geeignete Vorrichtung oder jede geeignete Kombination von Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die erfindungsgemäß trennwirksame Einbauten aufweist, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine Destillationskolonne eingesetzt. Besonders bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne mit trennwirksamen Einbauten eingesetzt, weiter bevorzugt wird eine als Rektifikationskolonne betriebene Kolonne eingesetzt, welche mit Stoffaustauschböden als trennwirksame Einbauten ausgestattet ist.

10 Grundsätzlich ist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (vii) hinsichtlich der theoretischen Trennstufen nicht beschränkt, sofern das beschriebene Abtrennen gemäß (vii) erreicht wird. Bevorzugt weist die mindestens eine Kolonne für das Abtrennen gemäß (vii) 2 bis 40, bevorzugt 5 bis 30, weiter bevorzugt 10 bis 20, weiter bevorzugt 14 bis 16 theoretische Trennstufen auf.

20 Grundsätzlich kann das Abtrennen gemäß (vii) bei jedem geeigneten Druck erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen gemäß (vii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,05 bis 6 bar, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2,5 bar.

25 Ebenso kann das Abtrennen gemäß (vii) grundsätzlich bei jeder geeigneten Temperatur erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Auftrennen gemäß (vii) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 200 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 160 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 140 °C.

30 Bevorzugt wird das Auftrennen gemäß (vii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,05 bis 6 bar, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2,5 bar und gleichzeitig für jeden der genannten Druckbereiche bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 200 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 160 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 140 °C durchgeführt.

35 Grundsätzlich kann der Stoffstrom S11 im Abtriebsteil der Kolonne, im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Kopf der Kolonne gemäß (vii) entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S11 vom Kopf der Kolonne gemäß (vii) entnommen.

40 Der vom Kopf der Kolonne gemäß (vii) entnommene Stoffstrom S11 ist hinsichtlich seiner weiteren Verwendung nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, dass der Stoffstrom S11 einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt wird. Bevorzugt ist es, einen Teil des Stoffstroms S11 in kondensierter Form in den Kopf der Kolonne gemäß (vii) als Rücklauf zurückzuführen. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S11 in kondensierter Form in den

- Kopf der Kolonne gemäß (vii) als Rücklauf rückgeführt, wobei das Rücklaufverhältnis grundsätzlich nicht beschränkt ist. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S11, bevorzugt von 25 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 35 Gewichts-% des Stoffstroms S11 in kondensierter Form in den Kopf der Kolonne als Rücklauf rückgeführt. Weiter bevorzugt wird ein Teil des
- 5 Stoffstroms S11, bevorzugt von 25 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 35 Gewichts-% des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Kondensation und Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 95 bis 110 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 110 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vii) als Rücklauf rückgeführt.
- 10 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung wird ein Teil des Stroms S11, wie oben bereits erwähnt, in eine vorhergehende Stufe des Verfahrens rückgeführt, wodurch eine nochmals erhöhte Integriertheit des Gesamtverfahrens erreicht wird. Demgemäß erfolgt bevorzugt das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ, wobei mindestens eine, bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen
- 15 Einbauten, bevorzugt Stoffaustauschböden, ausgestattet ist, eingesetzt wird. Weiter bevorzugt erfolgt das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ, wobei mindestens eine, bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten, bevorzugt Stoffaustauschböden, ausgestattet ist, eingesetzt wird und wobei ein Teil des in (vii) erzeugten Stoffstroms S11, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65 bis 70 Gewichts-%
- 20 des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Kondensation und Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 30 °C, in den Kopf einer der Kolonnen gemäß (ii), bevorzugt der Kolonne gemäß (ii), als externer Rücklauf rückgeführt wird.
- Grundsätzlich kann der Stoffstrom S12 im Abtriebsteil der Kolonne, im Verstärkungsteil der Kolonne oder vom Sumpf der Kolonne gemäß (vii) entnommen werden. Bevorzugt wird der Stoffstrom S12 vom Sumpf der Kolonne gemäß (vii) entnommen.
- 25 Der vom Sumpf der Kolonne gemäß (vii) entnommene Stoffstrom S12 ist grundsätzlich hinsichtlich seiner weiteren Verwendung nicht beschränkt. So ist es beispielsweise möglich, dass der Stoffstrom S12 in einem anderen als dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Bevorzugt ist, einen Teil des Stoffstroms S12 gegebenenfalls nach Erwärmen und/oder zumindest teilweise
- 30 teilweise verdampfen, bevorzugt nach zumindest teilweise verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (vii) zurückzuführen. Bevorzugt wird ein Teil des Stoffstroms S12 nach zumindest teilweise verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (vii) rückgeführt, wobei die zur Rückführung verwendete Abdampftrate grundsätzlich nicht beschränkt ist. Bevorzugt liegt die zur Rückführung verwendete Abdampftrate im Bereich von 1 bis 40 %, weiter bevorzugt von 2 bis 30 %, weiter bevorzugt von 3 bis 25 %, weiter bevorzugt von 4 bis 20 %, weiter bevorzugt von 5 bis 15 %.
- 35 Wie oben im Detail beschrieben, wird durch die vorliegende Erfindung ein hochintegriertes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure bereitgestellt, in dem zahlreiche Stoffströme und Teilstoffströme in das Verfahren rückgeführt werden können, sei es zur Herstellung von Eduktströmen, wobei durch diese Rückführungen der Einsatz an frischen Edukten drastisch vermindert
- 40

wird, sei es als Rücklaufströme in bevorzugt verwendeten Rektifikationskolonnen, wodurch die Trenneffizienz erhöht wird. Insbesondere zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass bestimmte Rückführungen ganz unterschiedliche Verfahrensstufen involvieren, was verdeutlicht, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein außerordentlich fein justiertes, wohl aufeinander abgestimmtes Gesamtverfahren bereitgestellt wird, beginnend mit der Partialoxidation von Methanol und endend mit der Abtrennung des Acrylsäure enthaltenden Produktstroms, das sämtliche chemischen und energetischen Spezifika der Acrylsäureherstellung berücksichtigt und in allen Gesichtspunkten vorteilhaft ausgestaltet.

- 10 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsformen und Kombinationen von Ausführungsformen, die sich aus den entsprechenden Rückbezügen und Verweisen ergeben, näher illustriert:
1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend
 - 15 (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas;
 - (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend den abgetrennten Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;
 - 20 (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und
 - 25 (iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure.
 - 30 2. Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei von 30 bis 100 Gewichts-%, bevorzugt von 50 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus Methanol, Sauerstoff und Inertgas bestehen.
 3. Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, wobei im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Methanol zu Sauerstoff im Bereich von 2 : 1 bis 3,5 : 1, oder bevorzugt im Bereich von 2,5 : 1 bis 3 : 1 liegt.
 - 35 4. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei das Inertgas gemäß (i) Stickstoff enthält, wobei bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 97 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gewichts-% des Inertgases aus Stickstoff bestehen.
 - 40

5. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Stoffstrom S0 zusätzlich Wasser oder zusätzlich Formaldehyd oder zusätzlich Wasser und Formaldehyd, bevorzugt zusätzlich Wasser und Formaldehyd, enthält.
- 5
6. Verfahren nach Ausführungsform 5, wobei 1 bis 30 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 25 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 15 bis 25 Gewichts-% des Stoffstroms S0 aus Wasser oder Formaldehyd oder Wasser und Formaldehyd, bevorzugt Wasser und Formaldehyd, bestehen.
- 10
7. Verfahren nach Ausführungsform 6, wobei im Stoffstrom S0 das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Sauerstoff im Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1, oder bevorzugt im Bereich von 0,25 : 1 bis 0,75 : 1 liegt.
- 15
8. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei der Oxidationskatalysator gemäß (i) Silber enthält, bevorzugt elementares Silber, wobei weiter bevorzugt der Oxidationskatalysator ein Vollkatalysator ist, welcher 95 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99,9 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99,99 Gewichts-% oder mehr, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Vollkatalysators, an elementarem Silber enthält.
- 20
9. Verfahren nach Ausführungsform 8, wobei der Oxidationskatalysator gemäß (i) in Form eines Granulats vorliegt, wobei das Granulat bevorzugt eine Partikelgrößenverteilung, bestimmt über DIN ISO 3310 aus dem Jahr 2010, im Bereich von 0,1 bis 5 mm, weiter bevorzugt von 0,2 bis 4 mm, weiter bevorzugt von 0,3 bis 3 mm, weiter bevorzugt von 0,5 bis 2 mm aufweist.
- 25
10. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei das Inkontaktbringen gemäß (i) in mindestens einem, bevorzugt mindestens zwei Reaktoren, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren erfolgt, die bevorzugt alternierend (A/B-Fahrweise) betrieben werden erfolgt.
- 30
11. Verfahren nach Ausführungsform 10, wobei das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 5 bis 100 kg/(h*kg), bevorzugt im Bereich von 15 bis 80 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 25 bis 60 kg/(h*kg) erfolgt, wobei die Katalysatorbelastung definiert ist als Masse an S0 in kg pro Stunde und pro Masse an Katalysator in kg.
- 35
12. Verfahren nach Ausführungsform 10 oder 11, wobei das Inkontaktbringen gemäß (i) im Reaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 500 bis 900 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 600 bis 800 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 650 bis
- 40

750 °C, und gleichzeitig bei jedem der vorher genannten Temperaturbereiche einem Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 2,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 bar erfolgt.

- 5 13. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 12, wobei von 55 bis 80 Gewichts-%, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65 bis 70 Gewichts-% des Stoffstroms S1 aus Formaldehyd und Inertgas bestehen.
- 10 14. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 13, wobei der Stoffstrom S1 zusätzlich Wasser und Sauerstoff enthält, wobei bevorzugt von 15 bis 40 Gewichts-%, bevorzugt von 20 bis 35 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 25 bis 30 Gewichts-% des Stoffstroms S1 aus Wasser und Sauerstoff bestehen und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von im Stoffstrom S1 enthaltenen Wasser zu in Stoffstrom S1 enthaltenem Sauerstoff im Bereich von 25 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt im Bereich von 35 : 1 bis 45 : 1 liegt.
- 15 15. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 14, wobei der Stoffstrom S1 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methylenglykol und Hemiformal enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S1 an diesen Verbindungen bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt im Bereich von 3 bis 9 Gewichts-%, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 8 Gewichts-% liegt.
- 20 16. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 15, zusätzlich umfassend
- 25 (a) kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0wobei (a) bevorzugt in einer Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, durchgeführt wird.
- 30 17. Verfahren nach Ausführungsform 16, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Stoffstroms S0a aus Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser bestehen.
- 35 18. Verfahren nach Ausführungsform 16 oder 17, wobei im Stoffstrom S0a das Gewichtsverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff im Bereich von 2,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 3,5 : 1 und gleichzeitig in jedem der beiden vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Sauerstoff im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,02 : 1 bis 0,1 : 1 liegt.
- 40 19. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 18, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Stoffstroms S0b aus Methanol bestehen.

41

20. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 19, wobei vor dem Kontaktieren des Stoffstroms S0a mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) der Stoffstrom S0a eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100 °C, bevorzugt im Bereich von 75 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 90 °C und gleichzeitig für jeden der genannten Temperaturbereiche einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar aufweist.
21. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 20, wobei vor dem Kontaktieren des Stoffstroms S0a mit dem Stoffstrom S0b gemäß (a) der Stoffstrom S0b eine Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 15 bis 95 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C und gleichzeitig für jeden der genannten Temperaturbereiche einen Druck im Bereich von 1 bis 2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,9 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,4 bis 1,8 bar aufweist.
22. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 21, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gewichts-% des Stoffstroms S0c aus Methanol, Formaldehyd und bevorzugt Wasser bestehen.
23. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 22, wobei der Stoffstrom S0c einen Inertgasgehalt von höchstens 1 Gewichts-%, bevorzugt höchstens 0,1 Gewichts-%, weiter bevorzugt von höchstens 0,01 Gewichts-% aufweist.
24. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 16 bis 23, wobei das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) im Gegenstrom von S0a zu S0b erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne eingesetzt wird.
25. Verfahren nach Ausführungsform 24, wobei die Kolonne 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 15, weiter bevorzugt 4 bis 10 theoretische Trennstufen aufweist.
26. Verfahren nach Ausführungsform 24 oder 25, wobei das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (b) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 1 bis 3 bar, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 2,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2 bar erfolgt.
27. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 24 bis 26, wobei das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (b) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 80 °C, bevorzugt im Bereich von 45 bis 75 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 °C erfolgt.
28. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 24 bis 27, wobei der Stoffstrom S0 vom Kopf der Kolonne entnommen wird.

29. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 24 bis 28, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S0c in flüssiger Form als Rücklauf in die Kolonne, bevorzugt in den Kopf der Kolonne, rückgeführt wird.
- 5 30. Verfahren nach Ausführungsform 29, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S0c vor seiner Rückführung auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C, bevorzugt im Bereich von 85 bis 99 °C, weiter bevorzugt von 90 bis 98 °C erwärmt wird.
- 10 31. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 30, wobei das Absorbens gemäß (ii) Wasser oder Formaldehyd oder Essigsäure oder ein Gemisch aus zwei oder drei davon enthält, wobei bevorzugt mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% des Absorbens gemäß (ii) aus Wasser oder aus Formaldehyd oder aus Essigsäure oder einem Gemisch aus zwei oder drei davon bestehen.
- 15 32. Verfahren nach Ausführungsform 31, wobei das Absorbens gemäß (ii) Wasser, bevorzugt Formaldehyd und Wasser enthält, wobei weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Absorbens gemäß (ii) aus Wasser und Formaldehyd bestehen.
- 20 33. Verfahren nach Ausführungsform 32, wobei das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Absorbens gemäß (ii) im Bereich von 0 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,5 : 1 liegt.
- 25 34. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 22, wobei mindestens 70 Gewichts-%, bevorzugt von 75 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S2 aus Inertgas bestehen.
- 30 35. Verfahren nach Ausführungsform 34, wobei der Stoffstrom S2 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Methanol, Formaldehyd, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasserstoff und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol, Hemiformal und Kohlenstoffmonoxid enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S2 an diesen Verbindungen bezogen auf sein Gesamtgewicht höchstens 30 Gewichts-% beträgt, bevorzugt im Bereich von 1 bis 25 Gewichts-%, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 Gewichts-% liegt.
- 35 36. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei mindestens 80 Gewichts-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt zu 95 bis 97 Gewichts-% oder mehr des Stoffstroms S3 aus Wasser und Formaldehyd bestehen.
- 40

43

37. Verfahren nach Ausführungsform 36, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Formaldehyd im Stoffstrom S3 im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,25 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,85 : 1 bis 1,15 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,95 : 1 bis 1,05 : 1 liegt.
- 5 38. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 37, wobei das Abtrennen gemäß (ii) absorptiv erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 10 39. Verfahren nach Ausführungsform 38, wobei die Kolonne gemäß (ii) 4 bis 30, bevorzugt 6 bis 20, weiter bevorzugt 8 bis 15 theoretische Trennstufen aufweist.
- 15 40. Verfahren nach Ausführungsform 38 oder 39, wobei das Abtrennen gemäß (ii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne gemäß (ii) im Bereich von 0,5 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 0,75 bis 1,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,25 bar erfolgt.
- 20 41. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 38 bis 40, wobei das Abtrennen gemäß (ii) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne gemäß (ii) im Bereich von 60 bis 100 °C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 90 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 85 °C erfolgt.
- 25 42. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 38 bis 41, wobei der Stoffstrom S3 vom Sumpf der Kolonne gemäß (ii) entnommen wird.
- 30 43. Verfahren nach Ausführungsform 42, wobei ein Teil des Stoffstroms S3, bevorzugt von 75 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 85 Gewichts-% des Stoffstroms S3 gegebenenfalls nach Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 70 °C, bevorzugt im Bereich von 65 bis 70 °C, in den unteren Teil (den untersten Flüssigkeitsverteiler) der Kolonne gemäß (ii) als Absorbens rückgeführt wird.
- 35 44. Verfahren nach Ausführungsform 43, wobei die zum Erwärmen des gemäß Ausführungsform 30 rückgeführten, mindestens einen Teils des Stoffstroms S0c benötigte Energie dem Sumpf der Kolonne gemäß (ii), bevorzugt über mindestens einen Wärmetauscher, entnommen wird.
- 40 45. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 38 bis 44, wobei der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem unteren Teil ein flüssiger Stoffstrom entnommen wird und in einen darüber liegenden Teil, vorzugsweise 1 bis 3 theoretische Trennstufen darüber liegenden Teil rückgeführt wird, wobei bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gewichts-% des entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd bestehen.

46. Verfahren nach Ausführungsform 45, wobei der entnommene Stoffstrom vor dem Rückführen auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 60 °C, bevorzugt im Bereich von 55 bis 60 °C abgekühlt wird.
- 5 47. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 38 bis 44, wobei der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem mittleren Teil ein flüssiger Stoffstrom entnommen wird und in einen darüber liegenden Teil, bevorzugt 1 bis 3 theoretische Trennstufen darüber liegenden Teil rückgeführt wird, wobei bevorzugt mindestens 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 93 Gewichts-% des entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd bestehen.
- 10
48. Verfahren nach Ausführungsform 47, wobei der entnommene flüssige Stoffstrom vor dem Rückführen auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 40 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C abgekühlt wird.
- 15
49. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 38 bis 48, umfassend
- (a) Kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0, wobei das Kontaktieren gemäß (a) im Gegenstrom erfolgt, wobei eine Kolonne eingesetzt wird;
- 20 wobei der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem oberen Teil ein Stoffstrom entnommen und mindestens teilweise in (a) rückgeführt wird, bevorzugt als externer Rücklauf in die Kolonne, weiter bevorzugt in den Kopf der Kolonne.
- 25
50. Verfahren nach Ausführungsform 49, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 92 bis 95 Gewichts-% des aus dem mindestens einen oberen Teil der Kolonne gemäß (ii) entnommenen Stoffstroms aus Wasser und Formaldehyd bestehen.
- 30
51. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 50, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S4 aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas bestehen.
- 35
52. Verfahren nach Ausführungsform 51, wobei der Stoffstrom S4 bis zu 90 Gewichts-% Inertgas enthält, wobei der Stoffstrom entweder bevorzugt von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält, oder wobei der Stoffstrom bevorzugt von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.
- 40

45

53. Verfahren nach Ausführungsform 51 oder 52, wobei im Stoffstrom S4 das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,25 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,85 : 1 bis 1,15 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,95 : 1 bis 1,05 : 1 liegt und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Wasser im Bereich von 6 : 1 bis 12 : 1, bevorzugt im Bereich von 7 : 1 bis 11 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 8 : 1 bis 10 : 1 liegt.
54. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 51 bis 53, wobei der Stoffstrom S4 zusätzlich eine oder mehr als eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methanol, Ethen, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S4 an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-% beträgt.
55. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 54, wobei der Stoffstrom S5 hergestellt wird aus einem Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure und einem Stoffstrom S5b enthaltend Essigsäure, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S5b ein hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist.
56. Verfahren nach Ausführungsform 55, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Stoffstroms S5a aus Essigsäure bestehen.
57. Verfahren nach Ausführungsform 55 oder 56, wobei der Stoffstrom S5a zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Propionsäure und Acrylsäure, bevorzugt Wasser und Propionsäure, enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S5a an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt höchstens 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 5 Gewichts-% beträgt.
58. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 55 bis 57, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des aus dem Verfahren rückgeführten Stoffstroms S5b aus Essigsäure bestehen.
59. Verfahren nach Ausführungsform 58, wobei der Stoffstrom S5b zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser und Acrylsäure, bevorzugt Wasser und Acrylsäure, enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S5b an diesen Verbindungen höchstens 5 Gewichts-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 4 Gewichts-% beträgt.
60. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 59, wobei gemäß (iii) der Stoffstrom S4 aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure und zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid hergestellt wird, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S4a ein hinter (iv) aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist.

- 5 61. Verfahren nach Ausführungsform 60, wobei mindestens 80 Gewichts-%, bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 85 bis 90 Gewichts-% des aus dem Verfahren rückgeführten Stoffstroms S4a aus Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid bestehen.
- 10 62. Verfahren nach Ausführungsform 61, wobei der Strom S4a zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol und Hemiformal enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stroms S4a an diesen Verbindungen höchstens 20 Gewichts-%, bevorzugt von 5 bis 20 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-% beträgt.
- 15 63. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 62, wobei gemäß (iii) der Stoffstrom S4 aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure, bevorzugt zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid, und zusätzlich mindestens einem Inertgasstoffstrom S4b hergestellt wird, wobei das Inertgas in Stoffstrom S4b Stickstoff enthält, wobei bevorzugt mindestens 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% des Inertgases in Stoffstrom S4b aus Stickstoff bestehen.
- 20 64. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 63, wobei der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) ein Vanadium-Phosphoroxid enthält, bevorzugt mit der allgemeinen Summenformel $V_2O_x(PO_4)_y$, wobei x bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,75, weiter bevorzugt von 1,5 bis 2,25 liegt und y bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,5, weiter bevorzugt von 1,8 bis 2,3 liegt.
- 25 65. Verfahren nach Ausführungsform 64, wobei der Aldolkondensationskatalysator als Vollkatalysator oder geträgert auf einem oder mehreren Stoffen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 oder Mischungen aus zwei oder mehr davon, bevorzugt als Vollkatalysator eingesetzt wird.
- 30 66. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 65, wobei das Inkontaktbringen gemäß (iv) in mindestens einem, bevorzugt mindestens zwei Reaktoren erfolgt, weiter bevorzugt in mindestens zwei Reaktoren erfolgt, weiter bevorzugt in mindestens zwei parallel geschalteten Reaktoren erfolgt, die bevorzugt alternierend (A/B-Fahrweise) betrieben werden, wobei die Reaktoren bevorzugt Festbett-Reaktoren sind.
- 35 67. Verfahren nach Ausführungsform 66, wobei das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Festbettreaktor bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 0,01 bis 50 kg/(h*kg), bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 40 kg/(h*kg), weiter bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 30 kg/(h*kg) erfolgt, wobei die Katalysatorbelastung definiert ist als Masse an S4 in kg pro Stunde und pro Masse an Aldolkondensationskatalysator in kg.
- 40

68. Verfahren nach Ausführungsform 66 oder 67, wobei das Inkontaktbringen gemäß (iv) im Festbettreaktor bei einer Temperatur des Katalysatorbettes im Bereich von 200 bis 450 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C, und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, weiter bevorzugt Bereich von 0,8 bis 3 bar, weiter bevorzugt Bereich von 1 bis 1,8 bar erfolgt.
69. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 68, wobei S6 Acrylsäure und Formaldehyd, bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd und Wasser, weiter bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd Wasser und Essigsäure enthält.
70. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 69, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S6 aus Acrylsäure, Formaldehyd, Wasser, Essigsäure und Inertgas bestehen.
71. Verfahren nach Ausführungsform 70, wobei der Stoffstrom S6 bis zu 90 Gewichts-% Inertgas enthält, wobei der Stoffstrom entweder bevorzugt von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält, oder wobei der Stoffstrom bevorzugt von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.
72. Verfahren nach Ausführungsform 71, wobei im Stoffstrom S6 das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Wasser im Bereich von 1,0 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt im Bereich von 1,05 : 1 bis 1,75 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 liegt, gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle das Gewichtverhältnis von Acrylsäure zu Essigsäure im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,75 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,15 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 : 1 bis 0,25 : 1 liegt, und gleichzeitig für jeden der vorgenannten Fälle das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Formaldehyd im Bereich von 4 : 1 bis 9 : 1, bevorzugt im Bereich von 5 : 1 bis 8 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 6 : 1 bis 7 : 1 liegt.
73. Verfahren nach Ausführungsform 71 oder 72, wobei der Stoffstrom S6 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S6 an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 5 Gewichts-% beträgt.
74. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 73, wobei der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 eine Temperatur im Bereich von 200 bis 450 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 290 bis 380 °C aufweist.

- 5 75. Verfahren nach Ausführungsform 74, wobei der gemäß (iv) erhaltene Stoffstrom S6 auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 190 °C, bevorzugt im Bereich von 90 bis 180 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 100 bis 150 °C abgekühlt wird.
76. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 74 oder nach Ausführungsform 75, wobei der den Stoffstrom S6, gegebenenfalls nach Abkühlung, in einem Pufferbehälter zwischengespeichert wird.
- 10 77. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 76, zusätzlich umfassend
(v) Abtrennen mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds, bevorzugt mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds und Wassers, von mindestens einem Teil der in S6 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure abgereicherten Stoffstroms S7 enthaltend Formaldehyd, bevorzugt Formaldehyd und Wasser, und unter Erhalt eines an Formaldehyd, bevorzugt an Formaldehyd und Wasser abgereicherten Stoffstroms S8 enthaltend Acrylsäure.
- 15 78. Verfahren nach Ausführungsform 77, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 97 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S7 aus Formaldehyd, Wasser und Inertgas bestehen.
- 20 79. Verfahren nach Ausführungsform 78, wobei der Stoffstrom S7 bis zu 90 Gewichts-% Inertgas enthält, wobei der Stoffstrom entweder bevorzugt von 0,1 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 3 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 Gewichts-% Inertgas enthält, oder wobei der Stoffstrom bevorzugt von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 10 bis 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 40 bis 60 Gewichts-% Inertgas enthält.
- 25 80. Verfahren nach Ausführungsform 78 oder 79, wobei im Stoffstrom S7 das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 liegt.
- 30 81. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 78 bis 80, wobei der Stoffstrom S7 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7 an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 3 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-% beträgt.
- 35 82. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 78 bis 81, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 100 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 100 Gewichts-% des Stoffstroms S8 aus Acrylsäure und Essigsäure bestehen.
- 40

- 5 83. Verfahren nach Ausführungsform 82, wobei im Stoffstrom S8 das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Essigsäure im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,3 : 1 liegt.
- 10 84. Verfahren nach Ausführungsform 82 oder 83, wobei der Stoffstrom S8 zusätzlich zu Acrylsäure und Essigsäure noch Wasser enthält, wobei der Gehalt des Stoffstroms S8 an Wasser höchstens 5 Gewichts-%, bevorzugt von 0 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0 bis 2 Gewichts-% beträgt.
- 15 85. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 78 bis 84, wobei das Abtrennen gemäß (v) rektifikativ erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 20 86. Verfahren nach Ausführungsform 85, wobei die Kolonne 30 bis 100, bevorzugt 40 bis 80, weiter bevorzugt 50 bis 70 theoretische Trennstufen aufweist.
- 25 87. Verfahren nach Ausführungsform 85 oder 86, wobei das Abtrennen gemäß (v) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,2 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,2 bar erfolgt.
- 30 88. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 85 bis 87, wobei das Abtrennen gemäß (v) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 90 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 140 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 110 bis 130 °C erfolgt.
- 35 89. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 85 bis 88, wobei der Stoffstrom S8 vom Sumpf der Kolonne gemäß (v) entnommen wird.
- 40 90. Verfahren nach Ausführungsform 89, wobei ein Teil des Stoffstroms S8 nach zumindest teilweise Verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (v) rückgeführt wird, wobei die zur Rückführung verwendete Abdampftrate bevorzugt im Bereich von 1 bis 40%, weiter bevorzugt von 2 bis 30%, weiter bevorzugt von 3 bis 25%, weiter bevorzugt von 4 bis 20%, weiter bevorzugt von 5 bis 15%, liegt.
91. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 77 bis 90, wobei der Stoffstrom S8 einer Abtrennstufe zugeführt wird, umfassend
(vi) Abtrennen mindestens eines Teils der in S8 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 abgereicherten Stoffstroms S9 und mindestens eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 angereicherten Stroms S10.

92. Verfahren nach Ausführungsform 91, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S9 aus Essigsäure und Wasser bestehen.
- 5 93. Verfahren nach Ausführungsform 92, wobei der Stoffstrom S9 zusätzlich mindestens Acrylsäure, enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S9 an Acrylsäure höchstens 5 Gewichts-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 1 bis 4 Gewichts-% beträgt.
- 10 94. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 91 bis 93, wobei gemäß (vi) ein an Acrylsäure und/oder Acrylsäure-Adukten angereicherter gasförmiger Stoffstrom S10a und ein an Acrylsäure und/oder Acrylsäure-Adukten angereicherter flüssiger Stoffstroms S10b erhalten werden.
- 15 95. Verfahren nach Ausführungsform 94, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 98 bis 99,5 Gewichts-% des Gesamtgewichts des Stoffstroms S10a aus Acrylsäure bestehen.
- 20 96. Verfahren nach Ausführungsform 95, wobei der Stoffstrom S10a zusätzlich Essigsäure enthält, wobei der Gehalt des Stoffstroms S10a an Essigsäure höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2 Gewichts-% beträgt.
- 25 97. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 94 bis 96, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 99,9 Gewichts-% des Stoffstroms S10b aus Acrylsäure, Diacrylsäure und Acrylsäureoligomeren, bevorzugt aus Diacrylsäure und Acrylsäureoligomeren bestehen.
- 30 98. Verfahren nach Ausführungsform 97, wobei der Stoffstrom S10b zusätzlich Essigsäure enthält, wobei der Gehalt des Stoffstroms S10b an Essigsäure höchstens 1 Gewichts-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gewichts-% beträgt.
- 35 99. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 91 bis 98, wobei das Abtrennen gemäß (vi) rektifikativ erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine rektifikativ betriebene Kolonne, welche mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
100. Verfahren nach Ausführungsform 99, wobei die rektifikativ betriebene Kolonne 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 40, weiter bevorzugt 20 bis 30 theoretische Trennstufen aufweist.
- 40 101. Verfahren nach Ausführungsform 99 oder 100, wobei das Abtrennen gemäß (vi) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,2 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,15 bar erfolgt.

102. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 101, wobei das Abtrennen gemäß (vi) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 110 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 100 °C erfolgt.
- 5 103. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 102, wobei der Stoffstrom S10a als Seitenabzug, bevorzugt als gasförmiger Seitenabzug, der Kolonne gemäß (vi), weiter bevorzugt als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne entnommen wird.
- 10 104. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 103, wobei ein Teil des Stoffstroms S10b nach zumindest teilweise Verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (vi) rückgeführt wird, wobei die zur Rückführung verwendete Abdampftrate bevorzugt im Bereich von 1 bis 40 %, weiter bevorzugt von 2 bis 30 %, weiter bevorzugt von 3 bis 25 %, weiter bevorzugt von 4 bis 20 %, weiter bevorzugt von 5 bis 15%, liegt.
- 15 105. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 104, wobei der Stoffstrom S9 vom Kopf der Kolonne gemäß (vi) entnommen wird.
- 20 106. Verfahren nach Ausführungsform 105, wobei ein erster Teil des Stoffstroms S9, bevorzugt von 55 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 65 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S9, gegebenenfalls nach Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) als Rücklauf rückgeführt werden.
- 25 107. Verfahren nach Ausführungsform 106, wobei mindestens 98 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 99,9 Gewichts-% der nach Kondensation und Abkühlung in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) rückgeführten Teilmenge des Stoffstroms S9 aus Essigsäure, Acrylsäure und Wasser bestehen, wobei der Essigsäuregehalt bevorzugt mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 96 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 97 Gewichts-% beträgt.
- 30 108. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 107, wobei der Stoffstrom S5 hergestellt wird aus einem Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure und einem Stoffstrom S5b enthaltend Essigsäure, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S5b ein aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist, und wobei eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9, bevorzugt von 30 bis 45 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 35 bis 40 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S9, bevorzugt nach Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, in das Verfahren als Stoffstrom S5b rückgeführt wird.
- 35 109. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 77 bis 108, wobei gemäß (iii) der Strom S4 aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure und zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid hergestellt wird, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S4a ein aus dem Ver-
- 40

- fahren rückgeführter Stoffstrom ist, und wobei ein Teil des Stoffstroms S7, ein Stoffstrom S7a, bevorzugt in einer ersten Ausführungsform von 2 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 2 bis 8 Gewichts-% des Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in unkondensierter Form in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt wird, und bevorzugt in einer weiteren Ausführungsform von 10 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 80 Gewichts-% des Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in unkondensierter Form in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt wird.
110. Verfahren nach Ausführungsform 109, wobei mindestens 80 Gewichts-%, bevorzugt von 80 bis 95 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 85 bis 90 Gewichts-% des Stoffstroms S7a aus Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid bestehen.
111. Verfahren nach Ausführungsform 110, wobei der Stoffstrom S7a zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, Methylformiat, Methylenglykol und Hemiformal enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7a an diesen Verbindungen höchstens 20 Gewichts-%, bevorzugt von 5 bis 20 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-% beträgt.
112. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 109 bis 111, wobei der Stoffstrom S7a als unkondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7 dadurch erhalten wird, dass der Stoffstrom S7 auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C abgekühlt wird.
113. Verfahren nach Ausführungsform 112, wobei der Stoffstrom S7a vor der Rückführung in das Verfahren als Stoffstrom S4a auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 °C erwärmt wird.
114. Verfahren nach Ausführungsform 112 oder 113, wobei der Stoffstrom S7a vor der Rückführung in das Verfahren als Stoffstrom S4a auf einen Druck im Bereich von 0,95 bis 2 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 bar verdichtet wird.
115. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 114, wobei eine kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, ein flüssiger Stoffstrom S7b, der bevorzugt durch Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 35 bis 45 °C erhalten wird, bevorzugt von 65 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 75 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S7, in den Kopf der Kolonne gemäß (v) als Rücklauf rückgeführt werden.
116. Verfahren nach Ausführungsform 115, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von 90 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 95 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S7b aus Formaldehyd und Wasser bestehen.

117. Verfahren nach Ausführungsform 116, wobei im Stoffstrom S7b das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 liegt.
- 5 118. Verfahren nach Ausführungsform 116 oder 117, wobei der Stoffstrom S7b zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton, und Methylformiat enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S7b an diesen Verbindungen höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gewichts-%, weiter
10 bevorzugt von 2 bis 5 Gewichts-% beträgt.
119. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 99 bis 118, wobei eine oder mehr als eine durch Abkühlen des Stoffstroms S7 kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, bevorzugt von 10 bis 33 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 26 Gewichts-% des Stoffstroms S7, als flüssiger Stoffstrom 7c, einer Abtrennstufe zugeführt werden, umfassend
15 (vii) Auftrennen des Stoffstroms S7c in einen bezüglich Formaldehyd angereicherten Stoffstrom S11 und einen bezüglich Formaldehyd abgereicherten Stoffstrom S12.
120. Verfahren nach Ausführungsform 119, wobei mindestens 90 Gewichts-%, bevorzugt von
20 90 bis 98 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 90 bis 95 Gewichts-% des Stoffstroms S11 aus Formaldehyd und Wasser bestehen.
121. Verfahren nach Ausführungsform 120, wobei im Stoffstrom S11 das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Wasser im Bereich von 0,25 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von
25 0,3 : 1 bis 0,8 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,35 : 1 bis 0,5 : 1 liegt.
122. Verfahren nach Ausführungsform 120 oder 121, wobei der Stoffstrom S11 zusätzlich mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Acetaldehyd, Methanol, Acrylsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ethen, Aceton und Methylformiat enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S11 an diesen Verbindungen
30 höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugt von 2 bis 10 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 5 bis 10 Gewichts-% beträgt.
123. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 119 bis 122, wobei mindestens
35 98 Gewichts-%, bevorzugt von 98 bis 99,9 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 99 bis 99,9 Gewichts-% des Stoffstroms S12 aus Wasser und Formaldehyd bestehen.
124. Verfahren nach Ausführungsform 123, wobei der Stoffstrom S12 zusätzlich mindestens eine der Verbindungen Acrylsäure, Essigsäure und Methanol, enthält, wobei der Gesamtgehalt des Stoffstroms S12 an diesen Verbindungen höchstens 2 Gewichts-%, bevorzugt
40 von 0,1 bis 2 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 1 Gewichts-% beträgt.

125. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 119 bis 124, wobei das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 5
126. Verfahren nach Ausführungsform 125, wobei die Kolonne 2 bis 40, bevorzugt 5 bis 30, weiter bevorzugt 10 bis 20 theoretische Trennstufen aufweist.
- 10
127. Verfahren nach Ausführungsform 125 oder 126, wobei das Auftrennen gemäß (vii) bei einem Druck am Kopf der Kolonne im Bereich von 0,05 bis 6 bar, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 2,5 bar erfolgt.
- 15
128. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 127, wobei das Auftrennen gemäß (vii) bei einer Temperatur im Sumpf der Kolonne im Bereich von 40 bis 200 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 160 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 bis 140 °C erfolgt.
- 20
129. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 128, wobei der Stoffstrom S11 vom Kopf der Kolonne gemäß (vii) entnommen wird.
- 25
130. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 129, wobei ein Teil des Stoffstroms S11, bevorzugt von 25 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 35 Gewichts-% des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Abkühlen und Kondensieren auf eine Temperatur im Bereich von 95 bis 110 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 110 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vii) als Rücklauf rückgeführt werden.
- 30
131. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 130, wobei das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ erfolgt, wobei mindestens eine, bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird, und wobei ein Teil des Stoffstroms S11, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65 bis 70 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Abkühlen und Kondensieren auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 30 °C, in den Kopf einer der Kolonnen gemäß (ii), bevorzugt der Kolonne gemäß (ii), als Rücklauf rückgeführt werden.
- 35
132. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 131, wobei der Stoffstrom S12 vom Sumpf der Kolonne gemäß (vii) entnommen wird.
- 40
133. Verfahren nach Ausführungsform 132, wobei ein Teil des Stoffstroms S12 nach zumindest teilweise Verdampfen in den Sumpf der Kolonne gemäß (vii) rückgeführt wird, wobei die zur Rückführung verwendete Abdampftrate bevorzugt im Bereich von 1 bis 40 %, weiter bevorzugt von 2 bis 30 %, weiter bevorzugt von 3 bis 25 %, weiter bevorzugt von 4 bis 20 %, weiter bevorzugt von 5 bis 15 %, liegt.

Beschreibung der Figuren

Figur 1 zeigt das Fließbild einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassend die Stufen (i), (ii), (iii) und (iv), bevorzugt zusätzlich umfassend (v), zusätzlich bevorzugt umfassend (vi) oder (vii) oder (vi) und (vii). Die in Figur 1 genannten Stoffströme S0a, S0b, S0c, S0, S1, S2, S3, S4a, S4b, S4, S5a, S5b, S5, S6, S7a, S7c, S7, S8, S9, S10a, S10b, S11, S12, sowie die abgebildeten Stufen bzw. Vorrichtungen (a), (i), (ii), (iii), (iv), (v), (vi), (vii) sind im folgenden Beispiel näher erklärt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher illustriert.

Beispiele

Referenzbeispiel 1 – Berechnung der Selektivität

Die Selektivität der Acrylsäurebildung bezüglich Formaldehyd berechnet sich gemäß:

$$S_{AA}^{FA} = \frac{Y_{AA}^{FA}}{X_{FA}}$$

mit $Y_{AA}^{FA} = \frac{(\dot{n}_{AA,out} - \dot{n}_{AA,in})/|v_{AA}|}{(\dot{n}_{FA,in})/|v_{FA}|}$ und $X_{FA} = 1 - \frac{\dot{n}_{FA,out}}{\dot{n}_{FA,in}}$, wobei

S_{AA}^{FA} = Selektivität der Acrylsäurebildung bezüglich Formaldehyd

Y_{AA}^{FA} = Ausbeute der Acrylsäurebildung bezüglich Formaldehyd

X_{FA} = Umsatz von Formaldehyd

$\dot{n}_{AA,out}$ = Molenstrom an Acrylsäure aus dem Reaktor

$\dot{n}_{AA,in}$ = Molenstrom an Acrylsäure in den Reaktor

v_{AA} = Stöchiometriefaktor von Acrylsäure

$\dot{n}_{FA,in}$ = Molenstrom an Formaldehyd in den Reaktor

v_{FA} = Stöchiometriefaktor von Formaldehyd

$\dot{n}_{FA,out}$ = Molenstrom an Formaldehyd aus dem Reaktor

Beispiel 1

Das nachfolgende Beispiel soll die erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Aldolkondensation bei geringerer Inertgasverdünnung illustrieren:

Aufbau der Versuchsanlage

Es wurde eine mit Zulauf-Dosiereinheit und einem elektrisch beheiztem, vertikalem Reaktorrohr ausgestattete Versuchsanlage eingesetzt. Der verwendete Reaktor (Edelstahl WNr. 1.4541) wies eine Rohrlänge von 950 mm, einen Außendurchmesser von 20 mm und einem Innen-

durchmesser von 16 mm auf. Um den Reaktor wurden vier Kupferhalbschalen (E-Cu F25, Außendurchmessers 80 mm, Innendurchmesser 16 mm, Länge 450 mm) angebracht. Die Halbschalen wurden mit einem Heizband umwickelt, welches wiederum mit Isolierband umwickelt wurde. Die Temperaturmessung der Reaktorheizungen erfolgte außen an der Heizschale des Reaktors. Zusätzlich konnte die Temperatur im inneren des Reaktors mit Hilfe eines sich in einer zentralen Hülse (Außendurchmesser 3,17 mm, Innendurchmesser 2,17 mm) befindlichen Thermoelements über die gesamte Katalysatorschüttung bestimmt werden. Am unteren Ende des Reaktorrohres verhinderte ein Drahtgewebe eines sogenannten Katalysatorstuhls das Ausströmen der Katalysatorschüttung. Der Katalysatorstuhl bestand aus einem 5 cm langen Rohr (Außendurchmessers 14 cm, Innendurchmesser 10 cm) über dessen oberer Öffnung sich das Drahtgewebe (1,5 mm Maschenweite) befand. Im Reaktorrohr wurden auf diesen Katalysatorstuhl 14 g einer Nachschüttung aus Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm aufgebracht (Schütthöhe 5 cm). Auf die Nachschüttung wurde zentral die Thermohülse aufgelegt. Dann wurden jeweils 105 g Vollkatalysator der Summenformel $\text{VO}(\text{PO})_4$ in Form von Splitt der Korngröße 2,0 bis 3,0 mm unverdünnt um die Thermohülse herum in das Reaktionsrohr eingefüllt (Schütthöhe 66 cm). Oberhalb der Katalysatorschüttung befanden sich 14 g einer Vorschüttung aus Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm (Schütthöhe 5 cm).

Betrieb der Versuchsanlage

Eine Lösung von Trioxan in Essigsäure wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Vorratsgefäß vorgelegt. Das molare Verhältnis von Trioxan, gerechnet als Formaldehyd, zu Essigsäure war wie in Tabelle 1 angegeben. Mit einer Desaga KP 2000 Pumpe wurde der gewünschte Volumenstrom der Lösung dosiert und in eine Verdampferwendel gefördert. Die Lösung wurde bei 85 °C in Anwesenheit von vorgeheiztem Stickstoff verdampft. Das Gasgemisch wurde in einem Vorheizer auf 180 °C erhitzt und durch den auf 310 °C temperierten Reaktor geführt. Der Druck des Reaktionsgases wurde manuell auf 1,15 bar +/- 0,05 bar eingestellt. Alle Gasflüsse wurden über Massendurchflussmesser kontrolliert. Analysenstutzen am Reaktoreingang und -ausgang ermöglichten die Analyse der Gaszusammensetzung per online GC-Messung. Die Zusammensetzungen des Produktgases wurden durch Gaschromatographie bestimmt.

Aus den nach 30 Minuten, 4 Stunden und 10 Stunden gemessenen Zusammensetzungen des Produktgases, wurde die zu diesen Zeitpunkten erzielte Raum-Zeit-Ausbeute hergestellter Acrylsäure (STY_{AS}) berechnet. Die Raum-Zeit-Ausbeute hergestellter Acrylsäure bezieht sich auf die Masse der Acrylsäure in g, die pro Liter Katalysator pro Stunde gebildet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Versuchsnummer	$\frac{n_{\text{Essigsäure}}}{n_{\text{Formaldehyd}}}$	$p_{\text{Formaldehyd}}$	Edukte / Volumen-%			Raum-Zeit-Ausbeute		
	mol/mol	mbar	Essigsäure	Formaldehyd	Stickstoff	0,5 h	4 h	10 h
1	3,0 : 1	52	13,7	4,5	81,8	31	26	21
2	3,0 : 1	105	27,4	9,1	63,5	60	46	34
3	3,0 : 1	158	41,0	13,7	45,3	84	63	45

4	4,4 : 1	53	20,3	4,6	75,1	32	29	26
5	4,4 : 1	106	40,8	9,2	50,0	72	62	44
6	4,4 : 1	159	61,2	13,8	25,0	108	89	70

Beispiel 2

Das nachfolgende Beispiel wurde mithilfe des Prozesssimulationsprogramms CHEMASIM der Firma BASF erstellt.

1.1 Sättigungskolonne (b)

Umgebungsluft (S0a) und Methanol (S0b) werden einer im Gegenstrom betriebenen Sättigungskolonne (a) zugeführt. Dabei wird Umgebungsluft auf 90 °C vorgewärmt, auf 1,5 bar verdichtet und am Sumpf der Sättigungskolonne (a) zugeführt. Das Methanol wird auf 1,5 bar verdichtet, bis zum Siedepunkt erhitzt und am Kopf der Sättigungskolonne (a) zugeführt. Die am Sumpf der Sättigungskolonne (a) entnommene Flüssigkeit wird zu 99,9995 Gewichts-% und nach Vereinigung mit Rückflüssigkeit aus der Absorptionskolonne (ii) unter Wärmezufuhr und Erhitzen bis zum Siedepunkt am Kopf der Sättigungskolonne zugeführt. Aus dem Sumpfstrom der Sättigungskolonne (a) werden 0,0005 Gewichts-% als Abwasserstrom ausgeschleust.

Die relevanten Stoffströme S0a, S0b, S0c am Sumpf der Sättigungskolonne, S0 und der Abwasserstrom sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Stoffstrom				
	S0a	S0b	S0c	S0	Abwasser
Aggregatzustand	gas	flüssig	flüssig	gas	flüssig
Temperatur / °C	90,00	97,40	51,97	81,76	51,97
Druck / bar	1,50	1,50	1,49	1,55	1,49
Massenstrom / kg/h	1055,16	615,70	7330,12	1996,34	0,05
Konzentration Wasser / Gewichts-%	0,60	0,00	43,96	15,00	43,96
Konzentration Formaldehyd / Gew. -%	0,00	0,00	21,84	5,42	21,84
Konzentration Methanol / Gewichts-%	0,00	100,00	34,19	30,27	34,19
Konzentration Sauerstoff / Gewichts-%	23,31	0,00	0,00	11,56	0,00
Konzentration Stickstoff / Gewichts-%	76,09	0,00	0,00	37,75	0,00

Der unten in die Sättigungskolonne eintretende Luftstrom S0a wird gemäß 1.1 mit dem Gemisch (Methanol, Wasser, Formaldehyd) in der Sättigungskolonne gesättigt.

1.2 Inkontaktbringen gemäß (i)

Das Methanol im Stoffstrom S0 wird mit dem Sauerstoff im Stoffstrom S0 in einem Reaktorbett an einem Silberkatalysator, vorliegend als Silbergranulat mit einer Partikelgrößenverteilung von

0,5 bis 2 mm bestimmt nach DIN ISO 3310 aus dem Jahr 2010, zu Formaldehyd oxidiert. Hierbei wurden zwei von oben nach unten durchströmte, baugleiche Festbettreaktoren in A/B-Fahrweise betrieben. Die Reaktionen am Katalysator erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 660 bis 700 °C, in einem Gradienten mit zunehmender Temperatur bei zunehmender Betriebsdauer des einzelnen Reaktors, und einem Druck von 1,3 bis 1,8 bar, in einem Gradienten mit zunehmendem Druck bei zunehmender Betriebsdauer des einzelnen Reaktors. Nach Durchströmen des Katalysatorbetts wird das Produkt sofort in dem unter der Katalysatorschicht angeordneten Rohrbündeldampferzeuger auf etwa 210 °C abgekühlt. Im anschließend angeordneten, mit Rückflüssigkeit aus dem Sumpf der Absorptionskolonne(ii) bedüsten Rohrbündelwärmeübertrager wird das Produktgas weiter abgekühlt und beginnt auszukondensieren. Das Gemisch (S1) wird zweiphasig mit 66 Gewichts-% Gasanteil und 34 Gewichts-% Flüssiganteil bei 87 °C der Absorptionskolonne gemäß (ii) zugeführt. Die bedüsten Rohrbündelwärmeübertrager sind mit dem Sättigerkreislauf gekoppelt, sodass die ausgekoppelte Wärme zur Verdampfung im Sättigerkreislauf verwendet werden kann.

Die relevanten Stoffströme S0 bei Reaktoreintritt und S1 bei Reaktorausritt sind mit deren Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Stoffstrom	
	S0	S1
Aggregatzustand	gas	gas
Temperatur / °C	81,76	210,00
Druck / bar	1,55	1,34
Massenstrom / kg/h	1996,34	1996,32
Konzentration Wasser / Gewichts-%	15,00	25,87
Konzentration Formaldehyd / Gewichts-%	5,42	29,38
Konzentration Methanol / Gewichts-%	30,27	1,19
Konzentration Methylenglykol / Gewichts-%	0,00	0,10
Konzentration Hemiformal / Gewichts-%	0,00	0,72
Konzentration Kohlenstoffdioxid / Gewichts-%	0,00	3,46
Konzentration Sauerstoff / Gewichts-%	11,56	0,62
Konzentration Kohlenstoffmonoxid / Gew.-%	0,00	0,14%
Konzentration Wasserstoff / Gewichts-%	0,00	0,75
Konzentration Stickstoff / Gewichts-%	37,75	37,75%

1.3 Abtrennen gemäß (ii)

Die Absorptionskolonne gemäß (ii) besteht aus vier Stufen, die jeweils 2-3 theoretischen Trennstufen entsprechen. In ihr wird der Formaldehyd im Gegenstrom mit einem aus dem Verfahren Wasser und Formaldehyd enthaltenden zurückgeführten Strom S11 aus dem Gasstrom ausgewaschen, wobei das Produkt in der Konzentration von 49 Gewichts-% aus der untersten Stufe

abgeführt wird (S3). Drei Stufen sind mit Füllkörpern und die oberste mit Thormannböden ausgeführt. In jeder Stufe wird die Absorptionswärme in anschließenden externen Wärmetauschern abgeführt, indem jeweils ein flüssiger Teilstrom am unterem Ende einer Stufe entnommen, im externen Wärmetauscher gekühlt und am oberen Ende der entsprechenden Stufe wieder der Absorptionskolonne(ii) zugeführt wird.

In der untersten Stufe wird der Sumpfabzug in einem Plattenwärmetauscher gekühlt, über den die Wärme in den Sättigerkreislauf ausgekoppelt wird. Die Wärmetauscher bieten zusätzlichen Hold-Up, wodurch eine längere Verweilzeit geschaffen wird. Durch den zugeführten Wasser und Formaldehyd enthaltenden Stoffstrom (S11) wird in der vierten Stufe aus dem stark abgereicherten Gasstrom in der Kolonne restlicher Formaldehyd und ein Teil des Methanols ausgewaschen. Der Flüssigkeitsstrom der obersten Stufe wird zwischen Stufe 3 und 4 nahezu vollständig abgezogen und dem Sättigerkreislauf zugeführt. Ein weiterer, etwa halb so großer Strom wird der dritten Stufe abgezogen und ebenfalls zur Sättigungskolonnie zurückgeführt. Der dadurch mit Wasser angereicherte gasförmige Reaktorzufluss zu (i) erhöht die Selektivität und den Umsatz der Reaktion zu Formaldehyd und verhindert Verkokungen am Katalysator.

Weitere Rückführungen werden in der ersten und zweiten Stufe der Absorptionskolonne realisiert. In der ersten Stufe werden dem Sumpf ein Strom von etwa 40 m³/h abgezogen und ohne Kühlung im Verteilerbereich oberhalb der ersten Stufe versprüht, um die Abscheidung von Formaldehyd aus der Gasphase als Paraformaldehyd als Feststoff an trockenen und kühleren Oberflächen zu vermeiden. Ebenso werden die Rohrspiegel der zur Abkühlung von S1 verwendeten Rohrbündelwärmeübertrager von vorne und hinten mit Abzügen aus Stufe 1 und 2 besprüht.

Die relevanten Stoffströme S1 am Reaktorausgang, S11 beim Eintritt in den Kopf der Absorptionskolonne, der Rückführstrom aus (ii) in (a), S3 als Übergangsstrom zu (iii) und S2 als Abgasstrom sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Stoffstrom				
	S1	S11	Rückführung in (a)	S3	S2
Aggregatzustand	gas	flüssig	flüssig	flüssig	gas
Temperatur / °C	87	25	42,98	68,39	35
Druck / bar	1,1	1	1,12	1,03	1,07
Massenstrom / kg/h	1996,32	622,69	427,93	1273,12	917,96
Konz. Wasser / Gewichts-%	25,87	65,91	68,59	47,27	3,51
Konz. Acrylsäure / Gewichts-%	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Konz. Formaldehyd / Gewichts-%	29,38	24,75	25,27	50,00	0,47
Konz. Acetaldehyd / Gewichts-%	0,00	0,25	0,00	0,00	0,17
Konz. Methanol / Gewichts-%	1,19	5,52	6,13	2,73	0,51

60

Konz. Methylformiat / Gewichts-%	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01
Konz. Essigsäuremethylester/ Gewichts-%	0,00	2,85	0,00	0,00	1,94
Konz. Methacrylsäure / Gewichts-%	0,00	0,40	0,00	0,00	0,27
Konz. Ethen / Gewichts-%	0,00	0,13	0,00	0,00	0,09
Konz. Aceton / Gewichts-%	0,00	0,17	0,00	0,00	0,12
Konz. Kohlenstoffdioxid / Gew. -%	3,46	0,00	0,00	0,00	7,53
Konz. Sauerstoff / Gewichts-%	0,62	0,00	0,00	0,00	1,35
Konz. Kohlenstoffmonoxid / Gew.%	0,14	0,00	0,00	0,00	0,30
Konz. Wasserstoff / Gewichts-%	0,75	0,00	0,00	0,00	1,64
Konz. Stickstoff / Gewichts-%	37,75	0,00	0,00	0,00	82,10

1.4 Herstellen eines Stoffstroms S4 gemäß (iii)

- 5 Der gemäß (ii) erhaltene Formaldehydstrom (S3) wird ebenso wie der Essigsäurestrom S5 (Mischung aus frischer Essigsäure und einem Rückführstrom; S5a und S5b) in einem geeigneten Wärmeübertrager vollständig verdampft und gasförmig vermischt.

1.5 Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 mit einem Aldolkondensationskatalysator

- 10 Anschließend wird der gemäß (iii) erhaltene Stoffstrom (S4) mit einem Aldolkondensationsreaktor, vorliegend als Vollkatalysator mit einer Zusammensetzung der Summenformel $\text{VO}(\text{PO})_4$ und geformt in zylindrischen Strängen mit einem Durchmesser der Querschnittsfläche von 3 mm und einer durchschnittlichen Länge der Stränge von 20 mm, gemäß (iv) in Kontakt gebracht. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 320 °C und einem Druck von 1,1 bar in einem
- 15 Rohrbündelreaktor, wobei sich das katalytisch wirksame Festbett in den von fluidem Wärmeträger umströmten Kontaktrohren befindet, durchgeführt. Nach dem Reaktor wird der gasförmige Stoffstrom (S6) auf eine Temperatur von etwa 115 °C mithilfe eines Rohrbündelapparats abgekühlt und dann gasförmig der Destillationskolonne gemäß (v) zugeführt.
- 20 Die relevanten Stoffströme S4 am Reaktoreingang und S6 am Reaktorausgang sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Stoffstrom	
	S4	S6
Aggregatzustand	gas	gas
Temperatur / °C	240,00	310,00
Druck / bar	1,45	1,10
Massenstrom / kg/h	7078,40	7101,71
Konzentration Wasser / Gewichts-%	9,02	12,81
Konzentration Acrylsäure / Gewichts-%	1,63	15,45

61

Konzentration Essigsäure / Gewichts-%	79,14	66,96
Konzentration Propionsäure / Gewichts-%	0,01	0,01
Konzentration Formaldehyd / Gewichts-%	8,99	2,20
Konzentration Acetaldehyd / Gewichts-%	0,00	0,04
Konzentration Methanol / Gewichts-%	0,49	0,49
Konzentration Essigsäuremethylester / Gew. -%	0,01	0,40
Konzentration Methacrylsäure / Gewichts-%	0,00	0,06
Konzentration Ethen / Gewichts-%	0,01	0,09
Konzentration Aceton / Gewichts-%	0,00	0,02
Konzentration Kohlenstoffdioxid / Gewichts-%	0,07	0,68
Konzentration Sauerstoff / Gewichts-%	0,00	0,00
Konzentration Kohlenstoffmonoxid / Gewichts-%	0,02	0,19
Konzentration Stickstoff / Gewichts-%	0,61	0,61

1.6 Abtrennen gemäß (v)

Die Kolonne gemäß (v) ist als Bodenkolonne ausgeführt, mit einer Anzahl an Querstromböden äquivalent zu etwa 60 theoretischen Trennstufen ausgestattet und wird rektifikativ betrieben. Der gasförmige Zulaufstrom (S6) wird auf etwa der 15. theoretischen Trennstufe zugeführt. Ein Rücklauf (S7b) (in Fig. 1 nicht gezeigt) wird auf den obersten Boden gegeben. Der Dampf aus dem Verdampfer, welcher als Umlaufverdampfer mit Rohrbündel ausgeführt und mit 4 bar Dampf betrieben ist, wird unter dem ersten Boden in die Kolonne geführt. Die Kolonne gemäß (v) wird bei Atmosphärendruck betrieben; die Sumpftemperatur liegt bei etwa 130 °C und Kopf-temperatur bei etwa 100 °C. Die Brüden der Kolonne werden in einem Rohrbündelapparat teilweise kondensiert (in Fig. 1 nicht gezeigt), der flüssige Anteil von dort in einen Destillatbehälter (in Fig. 1 nicht gezeigt) geführt und in einen Rücklaufstrom sowie einen Destillatabzugsstrom geteilt. Der nicht kondensierte Anteil von den Brüden (S7a) wird als Kreisgasstrom (S4a) in (iii) zurückgeführt.

Die relevanten Stoffströme S6 bei Kolonneneintritt, S7c als kondensierter Destillatstrom, S8 als Sumpfstrom und der nicht kondensierte Anteil der Brüden als Abgasstrom sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Stoffstrom			
	S6	S7c	Abgas	S8
Aggregatzustand	gas	flüssig	gas	flüssig
Temperatur / °C	112,26	40	200	128,01
Druck / bar	1,1	1,0	1,1	1,3
Massenstrom / kg/h	7101,71	1101,35	12,96	5870,8
Konz. Wasser / Gewichts-%	12,81	80,56	3,56	0,31
Konz. Acrylsäure / Gewichts-%	15,45	0,02	0,00	18,68

62

Konz. Essigsäure / Gewichts-%	66,96	0,01	0,00	81,00
Konz. Propionsäure / Gewichts-%	0,01	0,00	0,00	0,01
Konz. Formaldehyd / Gewichts-%	2,20	14,14	0,30	0,00
Konz. Acetaldehyd / Gewichts-%	0,04	0,14	1,01	0,00
Konz. Methanol / Gewichts-%	0,49	3,12	0,21	0,00
Konz. Methylformiat / Gewichts-%	0,00	0,01	0,12	0,00
Konz. Essigsäuremethylester / Gew. -%	0,40	1,62	8,03	0,00
Konz. Methacrylsäure / Gewichts-%	0,06	0,22	1,64	0,00
Konz. Ethen / Gewichts-%	0,09	0,07	4,10	0,00
Konz. Propan / Gewichts-%	0,00	0,00	0,11	0,00
Konz. Aceton / Gewichts-%	0,02	0,10	0,19	0,00
Konz. Methylenglykol / Gewichts-%	0,00	0,00	0,02	0,00

Der vom Sumpf der Kolonne gemäß (v) entnommene Stoffstrom S8 wird der Rektifikationskolonne gemäß (vi) zugeführt.

5 1.7 Abtrennen gemäß (vi)

Die Kolonne gemäß (vi) ist als Bodenkolonne ausgeführt, mit einer Anzahl an Dualflowböden äquivalent zu etwa 25 theoretischen Trennstufen ausgestattet und wird rektifikativ betrieben. Der flüssige Stoffstrom S8 wird der Kolonne als Zulauf auf etwa der 12. theoretischen Trennstufe zugeführt.. Die Kolonne wird im Vakuum betrieben. Bei einem Kopfdruck von 50 mbar und einem Gesamtdruckverlust der Kolonne von weiteren 50 mbar folgt eine Sumpftemperatur von 80 °C und eine Kopftemperatur von etwa 50 °C. Oberhalb des Sumpfes wird der Acrylsäureproduktstrom S10a gasförmig abgezogen und anschließend kondensiert. Schwersiedende Komponenten wie Acrylsäure-Dimer oder Oligomere werden im Sumpf der Rektifikationskolonne flüssig abgezogen (S10b). Die essigsäurereichen Brüden der Kolonne werden in einem Rohrbündelapparat (in Fig. 1 nicht gezeigt) nahezu vollständig kondensiert, ein Teil als flüssiger Rücklauf auf den obersten Boden der Kolonne zurückgeführt und der Rest als Destillatstrom in (iii) zurückgeführt. Der Dampf aus dem Verdampfer, welcher als Umlaufverdampfer mit Rohrbündel ausgeführt und mit 4 bar Dampf betrieben ist, wird unter dem ersten Boden in die Kolonne geführt.

Die relevanten Stoffströme S8 bei Kolonneneintritt, S9 als kondensierter Destillatstrom, S10a gasförmig abgezogener Rohacrylsäure-Produktstrom und S10b als Sumpfstrom sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

	Stoffstrom			
	S8	S9	S10a	S10b
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	gas	flüssig
Temperatur / °C	128,01	38,62	79,89	80

63

Druck / bar	1,3	0,08	0,1	0,1
Massenstrom / kg/h	5870,8	4860,8	1000	10
Konz. Wasser / Gewichts-%	0,31	0,37	0,00	0,00
Konz. Acrylsäure / Gewichts-%	18,68	2,00	98,96	99,72*
Konz. Essigsäure / Gewichts-%	81,00	97,63	1,00	0,25
Konz. Propionsäure / Gew. -%	0,01	0,00	0,04	0,03

* kann auch in Form schwersiedender Acrylsäure-Adukte, wie beispielsweise Dimer und/oder Oligomer vorliegen

1.8 Auftrennen gemäß (vii)

- 5 Der aus der Kolonne gemäß (v) erhaltene Stoffstrom S7 wird nach Abtrennen von Stoffstrom S7a der Kolonne gemäß (vii) als Stoffstrom S7c zugeführt. Die Kolonne gemäß (vii) ist als Füllkörperkolonne ausgeführt, mit einer Höhe der Füllkörperschüttung äquivalent zu etwa 15 theoretischen Trennstufen ausgestattet und wird rektifikativ betrieben. Der flüssige Stoffstrom S7c wird der Kolonne als Zulauf auf etwa der 5. theoretischen Trennstufe über einen Flüssigkeits-
- 10 verteiler zugeführt. Der Rücklauf vom Kondensator wird oberhalb des obersten Füllkörperbetts über einen Flüssigkeitsverteiler zugeführt, der Dampf aus dem Verdampfer, welcher als Umlaufverdampfer mit Rohrbündel ausgeführt und mit 4 bar Dampf betrieben ist, wird unterhalb des untersten Bodens zugeführt. Die Kolonne gemäß (vii) wird bei einem Druck von 2,5 bar betrieben, so dass Temperaturen von etwa 120 °C im Kopf und etwa 130 °C im Sumpf folgen.
- 15 Die Brüden werden nahezu vollständig kondensiert und in Rücklauf sowie Destillatstrom (S11) geteilt. Der Destillatstrom, der angereicherte wässrige Formaldehyd-Lösung enthält, wird in die Absorptionskolonne gemäß (ii) zurückgeführt und dort wie bereits beschrieben auf die oberste Stufe gegeben. Der Sumpfstrom S12 der Kolonne gemäß (vii) wird einer Abwasserbehandlung zugeführt.

20

Die relevanten Stoffströme S7c bei Kolonneneintritt, S11 als kondensierter Destillatstrom und S12 als Sumpfstrom sind mit deren Zusammensetzungen in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

	Stoffstrom		
	S7c	S11	S12
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig
Temperatur / °C	40,00	102,36	120,79
Druck / bar	1,00	2,00	2,05
Massenstrom /kg/h	1101,35	622,69	478,57
Konz. Wasser / Gewichts-%	80,56	65,91	99,62
Konz. Acrylsäure / Gewichts-%	0,02	0,01	0,03
Konz. Essigsäure / Gewichts-%	0,01	0,00	0,02
Konz. Formaldehyd / Gewichts-%	14,14	24,75	0,32
Konz. Acetaldehyd / Gewichts-%	0,14	0,25	0,00
Konz. Methanol / Gewichts-%	3,12	5,52	0,01

	Stoffstrom		
	S7c	S11	S12
Konz. Methylformiat / Gewichts-%	0,01	0,02	0,00
Konz. Essigsäuremethylester / Gew. -%	1,62	2,85	0,00
Konz. Methacrylsäure / Gewichts-%	0,22	0,40	0,00
Konz. Ethen / Gewichts-%	0,07	0,13	0,00
Konz. Aceton / Gewichts-%	0,10	0,17	0,00

Zitierte Literatur

- 5 US 20130085294 A1

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Methanol und Essigsäure, umfassend
 - (i) Inkontaktbringen eines gasförmigen Stoffstroms S0 enthaltend Methanol, Sauerstoff und Inertgas mit einem Oxidationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S1 enthaltend Formaldehyd und Inertgas;
 - (ii) Abtrennen mindestens eines Teils des in S1 enthaltenen Inertgases von mindestens einem Teil des in S1 enthaltenen Formaldehyds durch Absorption dieses Formaldehyds in einem Absorbens unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S2 enthaltend den abgetrennten Teil des Inertgases und unter Erhalt eines Stoffstroms S3 enthaltend Absorbens und Absorbat enthaltend Formaldehyd;
 - (iii) wahlweise Abtrennen einer Teil- oder der Gesamtmenge des in Stoffstrom S3 enthaltenen Absorbens, sodass vom Stoffstrom S3 ein Stoffstrom S3a verbleibt, und Herstellen eines Stoffstroms S4 aus wenigstens dem Stoffstrom S3 oder dem Stoffstrom S3a und einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure; und
 - (iv) Inkontaktbringen des Stoffstroms S4 in gasförmiger Form mit einem Aldolkondensationskatalysator unter Erhalt eines gasförmigen Stoffstroms S6 enthaltend Acrylsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Oxidationskatalysator gemäß (i) Silber enthält, bevorzugt elementares Silber, wobei weiter bevorzugt der Oxidationskatalysator ein Vollkatalysator ist, welcher 95 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99,9 Gewichts-% oder mehr, weiter bevorzugt 99,99 Gewichts-% oder mehr, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Vollkatalysators, an elementarem Silber enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, zusätzlich umfassend
 - (a) Kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0, wobei (a) bevorzugt in einer Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Kontaktieren von S0a und S0b gemäß (a) im Gegenstrom von S0a zu S0b erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Absorbens gemäß (ii) Wasser oder Formaldehyd oder Essigsäure oder ein Gemisch aus zwei oder drei davon enthält, wobei bevorzugt mindestens 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 85 Gewichts-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% des Absorbens gemäß (ii) aus Wasser

oder aus Formaldehyd oder aus Essigsäure oder einem Gemisch aus zwei oder drei davon bestehen.

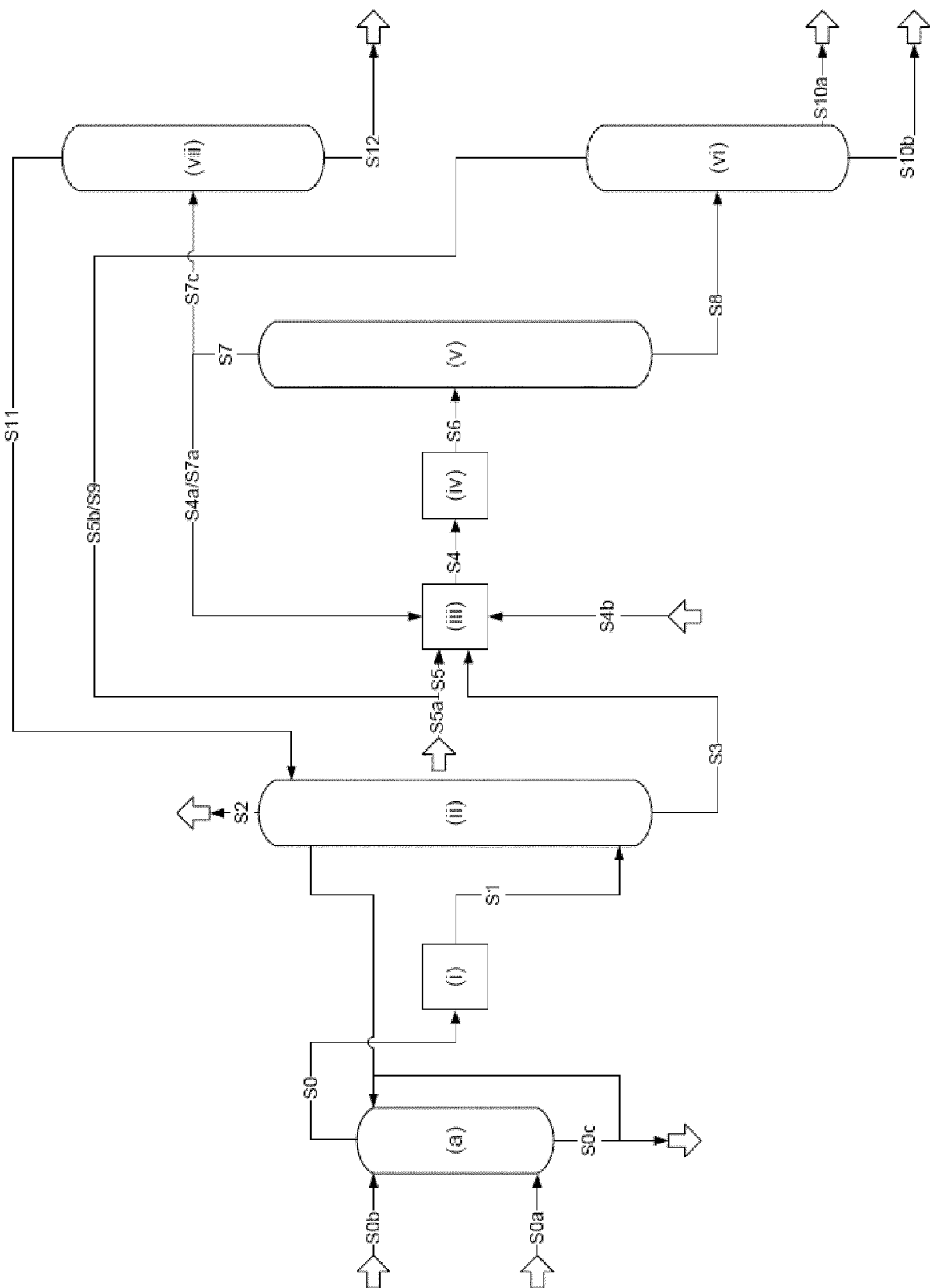
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Abtrennen gemäß (ii) absorptiv erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Stoffstrom S3 vom Sumpf der Kolonne gemäß (ii) entnommen wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei ein Teil des Stoffstroms S3, bevorzugt von 75 bis 90 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 80 bis 85 Gewichts-% des Stoffstroms S3, gegebenenfalls nach Abkühlen auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 70 °C, bevorzugt im Bereich von 65 bis 70 °C, in den unteren Teil der Kolonne gemäß (ii) als Absorbens rückgeführt werden.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, umfassend
 - (a) Kontaktieren, bevorzugt im Gegenstrom, eines Stoffstroms S0a enthaltend Sauerstoff, Inertgas und bevorzugt Wasser mit einem Stoffstrom S0b enthaltend Methanol unter Erhalt eines bezüglich Inertgas abgereicherten Stoffstroms S0c und eines bezüglich Inertgas angereicherten Stoffstroms S0, wobei das Kontaktieren gemäß (a) im Gegenstrom erfolgt, wobei eine Kolonne eingesetzt wird;wobei der Kolonne gemäß (ii) aus mindestens einem oberen Teil ein Stoffstrom entnommen und mindestens teilweise in (a) rückgeführt wird, bevorzugt als externer Rücklauf in
- 25 die Kolonne, weiter bevorzugt in den Kopf der Kolonne.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei mindestens 95 Gewichts-%, bevorzugt von 95 bis 99 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 96 bis 98 Gewichts-% des Stoffstroms S4 aus Wasser, Formaldehyd, Essigsäure und Inertgas bestehen.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei gemäß (iii) der Stoffstrom S4 aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure und zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid hergestellt wird, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S4a ein aus dem Verfahren hinter (iv) rückgeführter Stoffstrom ist.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Aldolkondensationskatalysator gemäß (iv) ein Vanadium-Phosphoroxid enthält, bevorzugt mit der allgemeinen Summenformel $V_2O_x(PO_4)_y$, wobei x bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,75, weiter bevorzugt von 1,5 bis 2,25 liegt und y bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,5, weiter bevorzugt von 1,8 bis 2,3 liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei S6 Acrylsäure und Formaldehyd, bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd und Wasser, weiter bevorzugt Acrylsäure, Formaldehyd Wasser und Essigsäure enthält.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, zusätzlich umfassend
(v) Abtrennen mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds, bevorzugt mindestens eines Teils des in S6 enthaltenen Formaldehyds und Wassers, von mindestens einem Teil der in S6 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure angereicherten Stoffstroms S7 enthaltend Formaldehyd, bevorzugt Formaldehyd und Wasser, und unter Erhalt eines an Formaldehyd, bevorzugt an Formaldehyd und Wasser angereicherten Stoffstroms S8 enthaltend Acrylsäure.
- 10
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Stoffstrom S8 einer Abtrennstufe zugeführt wird, umfassend
(vi) Abtrennen mindestens eines Teils der in S8 enthaltenen Acrylsäure unter Erhalt eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 angereicherten Stoffstroms S9 und mindestens eines an Acrylsäure im Vergleich zu S8 angereicherten Stroms S10.
- 15
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Abtrennen gemäß (vi) rektifikativ erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter eine rektifikativ betriebene Kolonne, welche mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 20
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Stoffstrom S9 vom Kopf der Kolonne gemäß (vi) entnommen wird.
- 25
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei ein erster Teil des Stoffstroms S9, bevorzugt von 55 bis 70 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 60 bis 65 Gewichts-% des Stoffstroms S9, gegebenenfalls nach Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vi) als Rücklauf rückgeführt werden.
- 30
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei der Stoffstrom S5 hergestellt wird aus einem Stoffstrom S5a enthaltend Essigsäure und einem Stoffstrom S5b enthaltend Essigsäure, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S5b ein aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist, und wobei eine oder mehr als eine weitere Teilmenge des Stoffstroms S9, bevorzugt von 30 bis 45 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 35 bis 40 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S9, bevorzugt nach Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C, bevorzugt im Bereich von 35 bis 40 °C, in das Verfahren als Stoffstrom S5b rückgeführt werden.
- 35
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, wobei gemäß (iii) der Strom S4 aus dem Stoffstrom S3, einem Stoffstrom S5 enthaltend Essigsäure und zusätzlich mindestens einem Stoffstrom S4a enthaltend Inertgas, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid her-
- 40

gestellt wird, wobei mindestens ein Teil des Stoffstroms S4a ein aus dem Verfahren rückgeführter Stoffstrom ist, und wobei ein Teil des Stoffstroms S7, ein Stoffstrom S7a, in unkondensierter Form in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt wird.

- 5 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei als Stoffstrom S7a von 2 bis 10 Gewichts-%, weiter von 2 bis 8 Gewichts-% des Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in unkondensierter Form in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt werden oder als
10 Stoffstrom S7a von 10 bis 90 Gewichts-%, bevorzugt von 30 bis 80 Gewichts-% des Stoffstroms S7, bezogen auf dessen Gesamtmenge, in unkondensierter Form in das Verfahren als Stoffstrom S4a rückgeführt werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 21, wobei eine kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, ein flüssiger Stoffstrom S7b, der bevorzugt durch Kondensation und Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, weiter bevorzugt im Bereich
15 von 35 bis 45 °C erhalten wird, bevorzugt von 65 bis 80 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 70 bis 75 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S7, in den Kopf der Kolonne gemäß (v) als Rücklauf rückgeführt werden.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 22, wobei eine oder mehr als eine durch Abkühlen des Stoffstroms S7 kondensierte Teilmenge des Stoffstroms S7, bevorzugt von 10 bis 33 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 20 bis 26 Gewichts-% des Stoffstroms S7, als flüssiger Stoffstrom 7c, einer Abtrennstufe zugeführt werden, umfassend
20 (vii) Auftrennen des Stoffstroms S7c in einen bezüglich Formaldehyd angereicherten Stoffstrom S11 und einen bezüglich Formaldehyd abgereicherten Stoffstrom S12.
- 25 24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ erfolgt, wobei bevorzugt mindestens eine, weiter bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird.
- 30 25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei ein Teil des Stoffstroms S11, bevorzugt von 25 bis 40 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 30 bis 35 Gewichts-% des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Abkühlen und Kondensieren auf eine Temperatur im Bereich von 95 bis 110 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 110 °C, in den Kopf der Kolonne gemäß (vii) als Rücklauf rückgeführt werden.
- 35 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, wobei das Auftrennen gemäß (vii) rektifikativ erfolgt, wobei mindestens eine, bevorzugt eine oder zwei, weiter bevorzugt eine Kolonne, die mit trennwirksamen Einbauten ausgestattet ist, eingesetzt wird, und wobei ein Teil des Stoffstroms S11, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-%, weiter bevorzugt von 65
40 bis 70 Gewichts-% der Gesamtmenge des Stoffstroms S11, gegebenenfalls nach Abkühlen und Kondensieren auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 30 °C, in den Kopf einer der Kolonnen gemäß (ii), bevorzugt der Kolonne gemäß (ii), als Rücklauf rückgeführt werden.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/065689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/353 C07C57/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

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, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN 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 2012/034929 A2 (BASF SE [DE]; HERZOG STEFANIE [DE]; ALTWASSER STEFAN [DE]; MUELLER-ENG) 22 March 2012 (2012-03-22) Siehe, z.B. Anspruch 1 -----	1-26
X	US 2013/085294 A1 (PETERSON CRAIG [US] ET AL) 4 April 2013 (2013-04-04) Siehe Absätze 31 und 39 -----	1-26



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 September 2015

Date of mailing of the international search report

15/09/2015

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

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012034929 A2	22-03-2012	CN 103221372 A DE 102010040921 A1 EP 2616425 A2 RU 2013117000 A US 2012071688 A1 WO 2012034929 A2	24-07-2013 22-03-2012 24-07-2013 27-10-2014 22-03-2012 22-03-2012
US 2013085294 A1	04-04-2013	AR 088762 A1 CN 103842326 A EP 2763953 A1 TW 201315714 A US 2013085294 A1 US 2014128636 A1 WO 2013052421 A1	02-07-2014 04-06-2014 13-08-2014 16-04-2013 04-04-2013 08-05-2014 11-04-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C51/353 C07C57/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/034929 A2 (BASF SE [DE]; HERZOG STEFANIE [DE]; ALTWASSER STEFAN [DE]; MUELLER-ENG) 22. März 2012 (2012-03-22) Siehe, z.B. Anspruch 1 -----	1-26
X	US 2013/085294 A1 (PETERSON CRAIG [US] ET AL) 4. April 2013 (2013-04-04) Siehe Absätze 31 und 39 -----	1-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2015

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

Menchaca, Roberto

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2012034929	A2	22-03-2012	CN	103221372 A	24-07-2013
			DE	102010040921 A1	22-03-2012
			EP	2616425 A2	24-07-2013
			RU	2013117000 A	27-10-2014
			US	2012071688 A1	22-03-2012
			WO	2012034929 A2	22-03-2012

US 2013085294	A1	04-04-2013	AR	088762 A1	02-07-2014
			CN	103842326 A	04-06-2014
			EP	2763953 A1	13-08-2014
			TW	201315714 A	16-04-2013
			US	2013085294 A1	04-04-2013
			US	2014128636 A1	08-05-2014
			WO	2013052421 A1	11-04-2013
