

5

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure.

Acrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignet sie sich insbesondere als Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten. Von der hergestellten Menge an Acrylsäuremonomeren wird der größere Teil vor der Polymerisation - zu z. B. Klebstoffen, Dispersionen oder Lacken - verestert. Nur der kleinere Teil der hergestellten Acrylsäuremonomeren wird direkt - zu z. B. "Superabsorbent" - polymerisiert. Während im allgemeinen bei der direkten Polymerisation der Acrylsäure Monomere hoher Reinheit benötigt werden, sind die Anforderungen an die Reinheit der Acrylsäure nicht so hoch, wenn diese vor der Polymerisation verestert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C einstufig oder zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann (vgl. z. B. DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, DE-A-195 08 558, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z. B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Bismut und Eisen (in der 1. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der 2. Stufe) eingesetzt.

Aus DE-C-2 136 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus etwa 75 Gew.-% Diphenylether und etwa 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A-2 449 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A-4 308 087 kann dieser Feststoffanfall dadurch reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt.

Neben der oben beschriebenen Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel (vgl. DE-C-3 429 391, JP-A-1 124 766, JP-A-7 118 766, JP-A-7 118 966-R, JP-A-7 118 968-R, JP-A-7 241 885) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. DE-A-2 164 767, JP-A-5 81 40-039 und JP-A-4 80 91 013) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-0 551 111 wird das mittels katalytischer Gasphasenoxidation hergestellte Gemisch von Acrylsäure und Nebenprodukten mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. DE-C-2 323 328 beschreibt die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Butanol-Acrylsäure-Veresterungsablauge durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel.

Nachteilig bei den oben beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Ver-

fahrungsstufe wie eine Rektifikation bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt wird. Hierbei besteht die Gefahr einer Polymerisierung der Acrylsäure.

JP-A-07 082 210 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, die neben
5 Acrylsäure Essigsäure, Propionsäure, Acrolein und Furfural enthält. Bei diesem Verfahren wird nach Zugabe von Wasser eine Kristallisation im Vakuum durchgeführt, wobei nach Abtrennung und Waschen der Acrylsäurekristalle eine Reinheit von 99,6% erreicht wird. Das japanische Patent 45-32417 offenbart ein Verfahren, bei dem eine wäßrige Acrylsäurelösung, die zusätzlich Essigsäure und Propionsäure
10 enthält, mit Heptan oder Toluol extrahiert wird und anschließend Wasser durch Destillation aus dem Extrakt entfernt wird. In der nächsten Stufe wird der verbleibende Extrakt auf -20 bis -80 °C abgekühlt, um eine Kristallisation von Acrylsäure herbeizuführen. Die Kristalle werden abgetrennt, und die Mutterlauge wird dem Extraktionsprozeß rückgeführt. Gemäß dieser Patentschrift ist die
15 Verwendung eines organischen Lösungs- bzw. Extraktionsmittels notwendig, da ansonsten die Lösung, wenn sie abgekühlt wird, sich verfestigt, ohne daß Kristalle ausfallen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist neben dem Zusatz eines organischen Lösungsmittels, daß zur Abtrennung von Wasser eine Destillation durchgeführt werden muß. Das kanadische Patent 790 625 betrifft einen weiteren Reinigungsprozeß
20 für Rohacrylsäure durch fraktionierte Kristallisation. Dabei wird im Falle von Propionsäure als Hauptverunreinigung der Rohacrylsäure die Temperatur nicht unter die peritektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Propionsäure abgesenkt, während im Falle von Essigsäure als Hauptverunreinigung die Temperatur nicht unter die eutektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Essigsäure abgesenkt
25 wird. Die zur Kristallisation eingesetzte Acrylsäure wird hierbei nach herkömmlichen Verfahren hergestellt, zum Beispiel durch Gasphasenoxidation von Propen oder Acrolein, und anschließend einer Vorreinigung durch herkömmliche bekannte Verfahren, z. B. Extraktion, unterworfen. Gemäß den Angaben der Patentschrift wird die Kristallisation der Acrylsäure vorzugsweise im wesentlichen
30 in Abwesenheit von Wasser durchgeführt.

In EP-A-0 616 998 wird ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels einer Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation beschrieben, wobei als Einsatzprodukt vorgereinigte Acrylsäure, zum Beispiel destillativ vorgereinigte Acrylsäure, verwendet wird.

Den in den obigen Dokumenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß sie eine Vorreinigung der Acrylsäure vor der Kristallisation erfordern. Da bei der Vorreinigung in der Regel organische Lösungsmittel eingesetzt werden, die anschließend bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt werden, besteht hierbei immer das Problem einer unerwünschten Polymerisation der Acrylsäure.

Aus EP-A-0 002 612, das ein Verfahren zur Reinigung von in wäßriger Lösung vorliegender Acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation betrifft, ist der Zusatz von Salzen zur Acrylsäurelösung bekannt, um das Eutektikum Wasser-Acrylsäure aufzubrechen, das bei 63% Volumengehalt Acrylsäure liegt.

EP-A-0 675 100 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung α,β -ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure, durch oxidative Dehydrierung der entsprechenden gesättigten C₃-C₆-Carbonsäure gefolgt von Schmelzkristallisation mit anschließender fraktionierter Destillation oder gefolgt von fraktionierter Destillation mit anschließender Schmelzkristallisation.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, bei dem Acrylsäure ohne aufwendige Verfahrensstufen in hoher Reinheit erhalten wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Acrylsäure aus einem gasförmigen Produktgemisch, das einer Kondensation unterzogen wird, direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung auskristallisiert werden kann. Insbesondere

wurde gefunden, daß es hierzu keiner weiteren Reinigungsstufe und keines Zusatzes von Hilfsstoffen bedarf.

Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch:

- 5
- (a) Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat,
10 gekennzeichnet durch
 - (b) Kondensation des gasförmigen Produktgemischs,
 - (c) Kristallisation der Acrylsäure aus der in Stufe (b) erhaltenen Lösung unter Teilverdampfung der Lösung im Vakuum,
 - (d) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge,
 - 15 (e) Rückführung wenigstens eines Teils der Mutterlauge aus Stufe (d) in Stufe (b) und
 - (f) Rückführung wenigstens eines Teils der verdampften Lösung aus Stufe (c) in Stufe (b).
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensation in Stufe (b) in einer Kolonne durchgeführt. Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, den Unteransprüchen, der Figur und dem Beispiel.
- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Acrylsäure direkt und unmittelbar ohne weitere Zwischen- oder Reinigungsstufen und ohne Zusatz von Hilfsstoffen aus der Lösung auskristallisiert, die bei der Kondensation des Produktgemischs entsteht. Dieses Produktgemisch hat im wesentlichen die Zusammensetzung eines bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu der Säure entstehenden Reaktions-
- 30 produkts.

Die einzige Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und
5 Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen/Stoffe, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

10

Stufe (a):

In Stufe (a) wird ein gasförmiges Produktgemisch hergestellt, das im wesentlichen
15 die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat. Besonders vorteilhaft wird das gasförmige Produktgemisch durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Propan oder Acrolein hergestellt. Als Ausgangsverbindungen können alle Vorstufen der oben
20 genannten C₃-Verbindungen verwendet werden, bei denen sich die eigentliche C₃-Ausgangsverbindung erst intermediär während der Gasphasenoxidation bildet. Acrylsäure kann direkt aus Propan hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder
25 Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän,
30 Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide

von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt. Diese Umsetzungen werden beispielsweise einstufig oder zweistufig durchgeführt. Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische
5 Oxidehydrierung, wie z. B. in Catalysis Today 24 (1995), 307 - 313 oder US-A-5 510 558 beschrieben; durch homogene Oxidehydrierung, wie z. B. in CN-A-1 105 352 beschrieben; oder durch katalytische Dehydrierung, wie z. B. in EP-A-0 253 409, DE-A-195 08 558, EP-A-0 293 224 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70 % Propen und
10 30 % Propan) oder Crackerpropen (95 % Propen und 5 % Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische wie die o. g. mit Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktant. Ein geeignetes Verfahren ist auch in
15 EP-B-0 608 838 beschrieben, bei dem Propan als Reaktant direkt zu Acrylsäure umgesetzt wird.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z.
20 B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan, und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator
25 gefüllt sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein
30 gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Koh-

lenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde sowie 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten.

15 Stufe (b):

In Stufe (b) wird das in Stufe (a) erhaltene Reaktionsprodukt einer Kondensation, insbesondere einer Partial- oder Totalkondensation, unterzogen, wobei eine Lösung erhalten wird.

20

Die Kondensation wird vorzugsweise in einer Kolonne durchgeführt. Hierbei wird eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten, insbesondere mit Packungen, Füllkörpern und/oder Böden, vorzugsweise Glockenböden, Siebböden, Ventilböden und/oder Dual-Flow-Böden, eingesetzt. Dabei werden die kondensierbaren Komponenten des gasförmigen Produktgemisches aus Stufe (a) fraktioniert durch Kühlung auskondensiert. Da das Gasgemisch infolge der Verunreinigungen und Verdünnungsgase eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion sowie nichtkondensierbare Komponenten enthält, können bei der Kolonne an den entsprechenden Stellen ein oder mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Im Gegensatz zu einer üblichen Kondensation ermöglicht eine Kondensation in einer Kolonne somit bereits eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten. Geeignete

25
30

Kolonnen umfassen wenigstens eine Kühlvorrichtung, wofür sich alle gängigen Wärmeträger oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation gebildete Wärme indirekt (extern) abgeführt wird, eignen. Bevorzugt sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler. Geeignete Kühlmedien sind Luft bei dem entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei anderen Kühlvorrichtungen. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiedefraktion auskondensiert wird. Da das Acrylsäure-haltige Gasgemisch mehrere Fraktionen enthält, ist es zweckmäßig, mehrere Kühlvorrichtungen in verschiedenen Abschnitten der Kolonne einzubauen, z. B. eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwertsiedefraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiedefraktion. Die Fraktion mit der Acrylsäure wird im mittleren Teil der Kolonne über einen oder mehrere Seitenabzüge abgezogen. Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt vorzugsweise 0,5 - 5 bar Absolutdruck, insbesondere 0,8 - 3 bar Absolutdruck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung(en), Anordnung des Seitenabzugs/der Seitenabzüge zum Abziehen der Acrylsäure, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachtüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation direkt oder indirekt abgekühlt. Zu bevorzugen ist im Fall der direkten Kühlung, daß das Gasgemisch mit Hilfe der aus dem Gasgemisch kondensierten Schwertsiedefraktion abgekühlt wird. Im anderen Fall wird ein Hilfsstoff in das Verfahren eingetragen, der jedoch wieder aufgearbeitet werden muß. Apparativ kann diese Vorkühlung im Sumpfbereich der Kolonne integriert (mit oder ohne Kolonneneinbauten) oder getrennt von der Kolonne in einem eigenen Apparat, z. B. einem Gaskühler, einem Quench oder einem Flashtopf erfolgen. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung läuft die

Kondensation des gasförmigen Reaktionsgemisches in einer Kolonne wie folgt ab, wobei sich die Kolonne in verschiedene Abschnitte gliedern läßt, in denen die folgenden unterschiedlichen verfahrenstechnischen Aufgaben gelöst werden:

5 1. Sumpfbereich:

Abkühlung des heißen Gasgemisches

10 Im Sumpfbereich wird das heiße Gasgemisch eingeleitet und abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z. B. Wärmetauscher, oder direkte Kühlung mit im nächsten Abschnitt der Kolonne kondensierter Schwersiederfraktion als Kühlmedium erfolgen.

2. Erster Kühlkreis:

15 Kondensation der Schwersiederfraktion

20 Im Bereich des ersten Kühlkreises wird die Kondensationswärme extern über den ersten Kühlkreis mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion aus der Kolonne abgeführt wird, mittels des Wärmetauschers gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil, üblicherweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, ausgeschleust wird. Die rückgeführte, kondensierte Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas geführt.

3. Erster Kühlkreis bis Seitenabzug:

Schwersiederanreicherung

30

Zwischen erstem Kühlkreis und dem Seitenabzug erfolgt zum ersten Kühlkreis

hin eine destillative Anreicherung und Auskondensation der Schwertsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom.

- 5 4. Seitenabzug
 Abziehen der Säure

Über den Seitenabzug wird die Acrylsäure abgeführt.

- 10 5. Seitenabzug bis zweiter Kühlkreis
 Anreicherung der Mittelsiederfraktion

15 Im Bereich zwischen dem Seitenabzug und dem zweiten Kühlkreis erfolgt die Anreicherung der Mittelsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom, wobei die Mittelsiederfraktion zum Seitenabzug hin angereichert wird.

- 20 6. Zweiter Kühlkreis
 Kondensation der Leichtsiederfraktion

25 Im Bereich des zweiten Kühlkreises erfolgt die Kondensation der Leichtsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom. Die Kondensationswärme wird extern über den zweiten Kühlkreis mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Leichtsiederfraktion abgezogen, gekühlt und ein Teil der gekühlten, kondensierten Leichtsiederfraktion der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil ausgeschleust wird. Die nicht kondensierten
30 Komponenten, bei denen es sich vorzugsweise um Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Propan und Propen handelt, werden vom

Kopf der Kolonne abgezogen.

Daneben kann die Kondensation nach üblichen Verfahren ein- oder mehrstufig erfolgen, wobei die Art der Kondensation keiner besonderen Beschränkung unterliegt. Vorteilhafterweise wird die Kondensation mit einem Direktkondensator durchgeführt, wobei bereits erzeugtes Kondensat mit dem heißen gasförmigen Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht wird. Als Apparate für die Kondensation eignen sich insbesondere Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder Apparate mit berieselten Oberflächen.

10

Die durch Partial- oder Totalkondensation des Reaktionsprodukts aus Stufe (a) erhaltene Mischung, insbesondere das Kondensat der Mittelsiederfraktion bei Kondensation in einer Kolonne, enthält vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, daneben 0,1 bis 15 Gew.-% Verunreinigungen, insbesondere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat, 0,01 bis 5 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 5 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Formaldehyd, 0,01 bis 5 Gew.-% weitere Aldehyde und 0,01 bis 5 Gew.-% Maleinsäure. Besonders bevorzugt wird bei der Kondensation ein Gemisch erhalten, welches 85 bis 98 Gew.-% Acrylsäure, 0,5 bis 14 Gew.-% Wasser, daneben 0,5 bis 5 Gew.-% Verunreinigungen, insbesondere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat, 0,01 bis 3 Gew.-% Acrolein, 0,1 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 3 Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 3 Gew.-% Formaldehyd, 0,01 bis 3 Gew.-% weitere Aldehyde und 0,01 bis 3 Gew.-% Maleinsäure enthält.

25

Stufe (c):

In Stufe (c) wird die in Stufe (b) erhaltene Lösung, die an Acrylsäure angereichert ist, kristallisiert. Somit wird diese in der Kondensationsstufe erhaltene Lösung direkt der Kristallisation zugeführt. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die

30

Kristallisation einstufig. Es eignen sich alle Kristallisationsverfahren, bei denen eine Durchmischung der kristallisierenden Lösung/Schmelze durch Rühren oder Umwälzen erfolgt, sowohl bei kontinuierlicher als auch bei diskontinuierlicher Fahrweise. Als Apparate werden bevorzugt Rührkesselkristallisatoren und Forced-
5 Circulation-Kristallisatoren eingesetzt, aber auch Leitrohr- und Fließbett-Kristallisatoren können eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird die Lösung in der Kristallisation teilweise verdampft. Dabei stellt sich eine Siedetemperatur der kristallisierenden Lösung ein, die vom Druck in
10 der Kristallisation abhängt. Der Druck in der Kristallisation wird über eine Vorrichtung zur Vakuumerzeugung auf den gewünschten Wert gebracht. Die Vorrichtung zur Vakuumerzeugung unterliegt hierbei keiner Beschränkung. Es eignen sich alle Systeme, die ein- oder mehrstufig durch mechanische und/oder thermische Kompression das gewünschte Vakuum erreichen. Vorzugsweise werden
15 Flüssigkeitsringpumpen, insbesondere in Kombination mit Dampfstrahlpumpen, Dampfstrahlpumpen alleine oder Wälzkolben- oder Drehschieberpumpen eingesetzt. Die einzustellenden Drücke sind abhängig von der Zusammensetzung der kristallisierenden Lösung. Zweckmäßigerweise bewegen sie sich zwischen 1 und 15 mbar (absolut), bevorzugt zwischen 3 und 8 mbar (absolut).

20 Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung während der Kristallisation zwischen -10 °C und +14 °C, insbesondere zwischen -5 °C und +10 °C. Die Kristallisation wird vorteilhafterweise so betrieben, daß sich ein Feststoffgehalt zwischen 5 und 60 g Feststoff je 100 g Suspension einstellt, wobei Gehalte zwischen
25 15 und 45 g Feststoff je 100 g Suspension bevorzugt sind.

Stufe (d):

30 In Stufe (d) werden die in Stufe (c) erhaltenen Acrylsäurekristalle von der

Mutterlauge abgetrennt. Hierfür eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der
5 Suspension, zum Beispiel durch Hydrozyklon(e), vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Am vorteilhaftesten werden Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration erfolgt
10 vorteilhafterweise mittels Filternutschen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk betrieben werden, oder mittels Bandfilter. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens
15 vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Beim Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge geeigneterweise zwischen 0
20 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat. Die verwendete Waschflüssigkeit unterliegt keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinprodukt gewaschen, d. h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure enthält, deren Reinheit höher ist als die
25 des zu waschenden Kristallkuchens, mindestens aber reiner ist als die Mutterlauge in der Kristallisation. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen. Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf
30 Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 0 und 100 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat vor dem Schwitzen, vorzugsweise
5 zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

- 10 Die Acrylsäurekristalle nach der Fest-Flüssig-Trennung und ggf. weiterem Waschen und/oder Schwitzen stellen die gereinigte Säure aus dem Verfahren dar. Die Reinheit der erhaltenen Kristalle beträgt in der Regel 97 bis 99,99 Gew.-% Acrylsäure, insbesondere 98,5 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kristalle enthalten nurmehr ganz geringe Mengen an Ver-
15 unreinigungen, wie Essigsäure, Maleinsäure oder Aldehyde.

Falls gewünscht, kann die gereinigte Säure nach bekannten Methoden verestert oder nach bekannten Methoden weiter gereinigt werden.

20

Stufe (e):

- In Stufe (e) wird die nach Abtrennung der Kristalle zurückbleibende Mutterlauge aus Stufe (d) wenigstens teilweise direkt in die Kondensationsstufe (b)
25 zurückgeführt. Der Anteil der zurückgeführten Mutterlauge liegt zwischen 0 und 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise beträgt er 100 Gew.-%. Wird die Kondensation in einer Kolonne durchgeführt, wird die Mutterlauge zweckmäßigerweise unterhalb des Seitenabzugs der Kolonne, vorzugsweise in den Bereich zwischen erstem Kühlkreis und dem Seitenabzug, am meisten bevorzugt in
30 den Bereich knapp unterhalb oder wenige Böden unterhalb des Seitenabzugs der Kolonne, rückgeführt.

Stufe (f):

- 5 In Stufe (f) wird wenigstens ein Teil der in Stufe (c) verdampften Lösung in die Kondensationsstufe (b) zurückgeführt. Der Anteil der in die Stufe (b) zurückgeführten Lösung liegt zwischen 0 und 100 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 80 und 100 Gew.-%, und am meisten bevorzugt bei etwa 100 Gew.-%. Wird die Kondensation in einer Kolonne
10 durchgeführt, wird die verdampfte Lösung zweckmäßigerweise oberhalb des Seitenabzugs der Kolonne, vorzugsweise in den Bereich zwischen dem Seitenabzug und dem zweiten Kühlkreis, am meisten bevorzugt in den Bereich knapp oberhalb oder wenige Böden oberhalb des Seitenabzugs der Kolonne, rückgeführt. Der nicht in die Stufe (b) zurückgeführte Teil der verdampften Lösung wird vorteilhafterweise
15 in die Kristallisationsstufe (c) zurückgeführt. Daneben besteht auch die Möglichkeit, verdampfte Lösung auszuschleusen, wobei zweckmäßigerweise nicht mehr als 80 Gew.-% der verdampften Lösung ausgeschleust werden.

- Die Rückführung der verdampften Lösung in die Stufe (b) und gegebenenfalls Stufe
20 (c) unterliegt hinsichtlich des Phasenzustands (gasförmig, teilkondensiert, vollkondensiert) keinerlei Beschränkung. Bevorzugt erfolgt die Rückführung im flüssigen Zustand nach Durchführung einer Partial- oder Totalkondensation der verdampften Lösung. Hierbei unterliegen die Kondensationsverfahren und -apparate sowie die Erzeugung der für die Kondensation erforderlichen Stoff- und
25 Wärmeaustauschflächen keinerlei Beschränkung. Die Austauschfläche(n) können in Form von üblichen Oberflächenkondensatoren wie Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträgern ausgebildet sein. Bevorzugt werden die Austauschflächen aber durch Versprühen von Flüssigkeiten wie z. B. bereits erhaltenes Kondensat und/oder durch
Berieseln/Überströmen von Apparateflächen und/oder Einbauten und/oder Füllkörpern mit entsprechender Flüssigkeit ausgebildet. Hierbei besteht die Möglichkeit,
30 eine von einer geeigneten Stelle im Verfahren abgezogene Flüssigkeit mit dem

Kondensat zu mischen und diese Mischung zur Erzeugung der Austauschfläche zu nutzen. Die mit dem Kondensat zu mischende Flüssigkeit wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß die entstehende Mischung einen tieferen Gefrierpunkt aufweist als das Kondensat selbst. Je nach Zusammensetzung des in der Kristallisation (c) abgezogenen Dampfes können geeignete Stellen für eine Entnahme von Mischflüssigkeit bei Durchführung der Kondensationsstufe (b) in einer Kolonne Seitenabzüge der Kolonne sein oder Flüssigkeits-/Suspensionsabzüge aus Stufe (c) und (d). Auch durch Kristallisation gereinigte Acrylsäure oder von außen zugeführtes Wasser sind als Mischflüssigkeit denkbar. Vorzugsweise werden wenigstens 90% der verdampften Lösung, insbesondere wenigstens 95% der verdampften Lösung, kondensiert. Am meisten bevorzugt wird der gesamte kondensierbare Anteil der verdampften Lösung kondensiert. Nichtkondensierbare Anteile der verdampften Lösung werden zweckmäßigerweise über die Vorrichtung zur Vakuumerzeugung in der Stufe (c) ausgeschleust. Neben der Partial- oder Totalkondensation der verdampften Lösung besteht auch die Möglichkeit, die verdampfte Lösung im gasförmigen Zustand in die Stufe (b) zurückzuführen, was jedoch wegen der erforderlichen Kompressoren bzw. Pumpen aufwendiger ist.

Es besteht auch die Möglichkeit, gegenüber Acrylsäure leichtersiedende Komponenten oder Mischungen an geeigneter Stelle in die Kristallisation (c) oder in mit ihr verbundene Stufen einzuführen, um das für eine gewünschte Kristallisationstemperatur erforderliche Vakuum weniger tief absenken zu müssen. Geeignete Stellen sind hierbei die Kristallisationsstufe (c) selbst und deren von Stufe (b) kommender Zulaufstrom sowie die Stufe (f) bei teilweiser Rückführung der verdampften Lösung in die Stufe (c). Stärker bevorzugt ist aber die Abtrennstufe (d) bei zumindest teilweiser Rückführung der Mutterlauge von Stufe (d) nach Stufe (c), da dann die gegenüber Acrylsäure leichtersiedenden Komponenten oder Mischungen gleichzeitig als Waschflüssigkeit eingesetzt werden können. Als gegenüber Acrylsäure leichtersiedende Komponenten oder Mischungen kommen bei Durchführung der Kondensationsstufe (b) in einer Kolonne entsprechende Fraktionen aus Seitenabzügen der Kolonne oder aber von außen zugeführte Ströme, z. B. Wasser, in Frage.

Die Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Über Leitung 2 und Verdichter 3 wird den Synthesereaktoren 4 und 5 Luft zugeführt. Zusätzlich wird dem Reaktor 4 über die
5 Leitung 9 von dem Verdichter 6 verdichtetes Kreisgas, das im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten besteht, und aus der Leitung 1 stammendes Propen zugeführt. Im Synthesereaktor 4 findet die erste Stufe der zweistufigen Gasphasenoxidation statt, nämlich die Oxidation von Propen zu Acrolein. Im Synthesereaktor 5 wird dann das Acrolein zu der entsprechenden Säure
10 oxidiert. Hierbei entsteht ein gasförmiges Produktgemisch, das neben der Säure weitere, oben genannte Verunreinigungen enthält. Dieses wird über die Leitung 7 dem Kondensator 8 zugeführt, in dem es abgekühlt und kondensiert wird. Der Kondensator 8 ist in der Figur als Kolonne ausgebildet. Der nichtkondensierte Teil des Produktgemischs wird über die Leitung 9 abgeführt, von der ein Teil als
15 Kreisgas, wie oben beschrieben, dem Reaktor 4 zurückgeführt wird und der andere Teil, vorzugsweise 50% des Gesamtstroms der Leitung 9, als Abgas aus der Anlage über die Leitung 10 abgeführt wird. Die kondensierte Schwersiederfraktion wird über die Leitung 18 abgeführt, während die kondensierte Leichtsiederfraktion über Leitung 19 abgeführt wird. Die kondensierte Mittelsiederfraktion, die den größten
20 Teil der Acrylsäure enthält, wird über die Leitung 11 (Seitenabzug) der Kristallisationsvorrichtung 12 zugeführt, in der die Kristallisation durchgeführt wird. Die Mutterlauge aus der Kristallisation wird zusammen mit dem Kristallisat über Leitung 13 einem geeigneten Apparat 14 zur Fest-Flüssig-Trennung zugeführt, wobei über die Leitung 15 das Kristallisat und über die Leitung 16 die Mutterlauge
25 abgeführt wird. Wenigstens ein Teil der Mutterlauge wird über die Leitung 17 in den Kondensator 8 geführt, vorzugsweise unterhalb des Seitenabzugs (Leitung 11), und somit der Kondensation wieder zugeführt. Somit wird über die Leitung 15 die gereinigte Säure abgeführt. In der Kristallisationsvorrichtung 12 wird unter Vakuum, das durch die Vakuumerzeugungs-
30 vorrichtung 25 gebildet wird, ein Teil der Lösung verdampft und über Leitung 21 der Kondensationsvorrichtung 20 zugeführt. In dieser wird die verdampfte Lösung nahezu vollständig in die kondensierte Phase

übergeführt. Die kondensierte Phase wird über Leitung 22 zum Teil in die Kristallisationsvorrichtung 12 zurückgeführt, zum Teil über Leitung 23 in die Kondensationsvorrichtung 8 geführt, vorzugsweise oberhalb des Seitenabzugs (Leitung 11). Die nicht in der Vorrichtung 20 kondensierten Anteile der verdampften Lösung werden über Leitung 24 der Vorrichtung 25 zugeführt und von dieser über Leitung 26 als Abgas aus dem Prozeß ausgeschleust.

Durch die Rückführung von Mutterlauge und, vorzugsweise kondensiertem, Brüden in die Kondensationsstufe ermöglicht die vorliegende Erfindung eine hohe Ausbeute. Die in der Kristallisationsstufe freiwerdende Wärme wird durch Teilverdampfung der Lösung in einfacher Weise aus der Kristallisation abgeführt. Gleichzeitig wird ein Teil des zur Trennung von Acrylsäure und (im Vergleich zur Acrylsäure) Leicht siedern erforderlichen Aufwands durch die Teilverdampfung der Lösung in der Kristallisation übernommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den bisher bekannten Verfahren weiterhin den Vorteil, daß nach Kondensation des bei der Gasphasenoxidation entstehenden Produktgemischs direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung durch Kristallisation eine Säure mit sehr guter Qualität erhalten wird. Bei Einsatz einer Kristallisation mit mehr als einer Reinigungsstufe kann direkt eine Reinsäure erzeugt werden, wobei anders als in den oben genannten Schriften, kanadisches Patent 790 625, JP-A-0 07 082 210-A und EP-A-0 616 998 keine Vorreinigung erfolgen muß.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß das Verfahren relativ kalt durchgeführt wird, d. h. der Hauptstrom an Acrylsäure wird direkt über Kondensation und Kristallisation als Produkt aus dem Prozeß geführt. Da anders als im Stand der Technik kein Hilfsstoff zugesetzt wird und somit keine hohe thermische Belastung (insbesondere bei hohen Acrylsäuregehalten) zur Abtrennung dieses Hilfsstoffes erforderlich ist, werden Polymerisationsprobleme und der Einsatz von Prozeßstabilisatoren, wie sie im Stand der Technik hierbei auftreten, verringert.

Außerdem wird damit auch das Fouling vermieden oder reduziert. Es ist überraschend, daß man durch Gasphasenoxidation und Kondensation erhaltene Acrylsäurelösungen direkt kristallisieren kann und daß hiermit Produkte sehr hoher Reinheit erhalten werden. Insbesondere war es überraschend, daß dies auch bei wäßrigen
5 Kondensaten möglich ist.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, näher erläutert.

Beispiel

- Aus der Reaktionsstufe (a) wurde folgendes Gemisch mit einer Temperatur von 270
 5 °C durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erhalten.

Tabelle 1

Komponente	Konzentration Gew.-%
Wasser	4,4
Formaldehyd	0,2
Essigsäure	0,4
Acrylsäure	10,1
Maleinsäureanhydrid	0,07
Benzoesäure	0,02
Acrolein	0,1
Phthalsäureanhydrid	0,01
Propionsäure	0,002
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0,001
Benzaldehyd	0,0005
Furfural	0,0015
Phenothiazin	0
Stickstoff	76,5
Sauerstoff	3,6
Kohlenoxid	0,7
Kohlendioxid	2,6
Propen	0,5
Propan	0,7

Das Gemisch (10867 g/h) wurde der Kondensationsstufe (b) zugeführt. Als Kondensationsapparat wurde eine Bodenkolonne mit 27 Glockenböden verwendet. Die Temperatur im Kolonnensumpf betrug 100 °C. Die Kondensationswärme wurde
 5 über Wärmeüberträger an den Böden 1 und 27 abgeführt. Oberhalb des Seitenabzugs der Kolonne wurde Phenothiazin als Stabilisator zugegeben. Am Boden 27 wurde ein Strom von 269 g/h folgender Zusammensetzung abgezogen:

10

Tabelle 2

Komponente	Konzentration Gew.-%
Wasser	89,3
Formaldehyd	0,075
Essigsäure	9,5
Acrylsäure	1,1
Maleinsäureanhydrid	0
Benzoessäure	0
Acrolein	0,028
Phthalsäureanhydrid	< 0,0001
Propionsäure	< 0,0001
Maleinsäure	< 0,0001
Allylacrylat	< 0,0001
Benzaldehyd	< 0,0001
Furfural	< 0,0001
Phenothiazin	< 0,0001
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Am Kolonnensumpf wurde ein Strom von 17,8 g/h folgender Zusammensetzung abgezogen:

5

Tabelle 3

Komponente	Konzentration Gew.-%
Wasser	1,3
Formaldehyd	0,0033
Essigsäure	0,9
Acrylsäure	33,1
Maleinsäureanhydrid	40,3
Benzoesäure	12,2
Acrolein	0,01
Phthalsäureanhydrid	6,1
Propionsäure	0,045
Maleinsäure	< 0,0001
Allylacrylat	0,02
Benzaldehyd	0,3
Furfural	0,5
Phenothiazin	5,2
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Am Boden 11 wurde ein flüssiger Strom von 4955 g/h und 95 °C aus der Kolonne abgezogen, der dann kristallisiert wurde. Dieser Strom hatte folgende Zusammensetzung:

5

Tabelle 4

Komponente	Konzentration Gew.-%
Wasser	1,5
Formaldehyd	0,005
Essigsäure	6
Acrylsäure	91,5
Maleinsäureanhydrid	0,6
Benzoessäure	< 0,0001
Acrolein	0,011
Phthalsäureanhydrid	< 0,0001
Propionsäure	0,069
Maleinsäure	< 0,0001
Allylacrylat	0,2
Benzaldehyd	0,001
Furfural	0,1
Phenothiazin	0,016
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Anschließend wurde die vom Boden 11 stammende Mischung in einem 10 l
Rührbehälter mit Wendelrührer kristallisiert. Die Kristallisationswärme wurde über
Teilverdampfung abgeführt. Die Kristallisationstemperatur der Lösung betrug 6,5
5 °C. Der Druck lag bei 3 mbar. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension wurde
auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 250 mm) und einer
Schleuderzeit von 1 min in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle (1486
g/h) wurden anschließend mit aufgeschmolzenem Kristallisat (323 g/h) 1 min lang
bei 2000 U/min gewaschen.

10

Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit in die
Kondensationskolonne auf Boden 10 zurückgefahren (3060 g/h). Die in der
Kristallisation verdampfte Lösung wurde nach Kondensation in die Kolonne auf
Boden 15 zurückgefahren (732 g/h). Die Zusammensetzung dieses Stroms war:

Tabelle 5

Komponente	Konzentration
Wasser	6,7
Formaldehyd	0,034
Essigsäure	14,2
Acrylsäure	78,1
Maleinsäureanhydrid	0,1
Benzoessäure	< 0,0001
Acrolein	0,072
Phthalsäureanhydrid	< 0,0001
Propionsäure	0,069
Maleinsäure	< 0,0001
Allylacrylat	0,4
Benzaldehyd	< 0,0001
Furfural	0,069
Phenothiazin	0
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Die Analyse der Kristalle ergab folgende Zusammensetzung:

Tabelle 6

5

Komponente	Konzentration Gew.-%
Wasser	0,026
Formaldehyd	0
Essigsäure	0,8
Acrylsäure	99,1
Maleinsäureanhydrid	0,04
Benzoessäure	0
Acrolein	0
Phthalsäureanhydrid	0
Propionsäure	0,02
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0,01
Benzaldehyd	< 0,0001
Furfural	0,007
Phenothiazin	0,003
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung reiner Acrylsäure.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch
 - (a) Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasen-oxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat,
gekennzeichnet durch
 - (b) Kondensation des gasförmigen Produktgemischs,
 - (c) Kristallisation der Acrylsäure aus der in Stufe (b) erhaltenen Lösung unter Teilverdampfung der Lösung im Vakuum,
 - (d) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge,
 - (e) Rückführung wenigstens eines Teils der Mutterlauge aus Stufe (d) in Stufe (b) und
 - (f) Rückführung wenigstens eines Teils der verdampften Lösung aus Stufe (c) in Stufe (b).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in Stufe (b) in einer Kolonne mit trennwirksamen Einbauten durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kondensation die in Stufe (c) zu kristallisierende Lösung als die Mittelsiederfraktion der Kolonne abgezogen wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation in Stufe (c) bei einem Druck zwischen 1 und



15 mbar (absolut) und bei einer Temperatur zwischen -10 °C und +14 °C durchgeführt wird.

- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle in Stufe (d) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt werden.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (d) abgetrennten Kristalle wenigstens einem Waschen und/oder Schwitzen unterzogen werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (e) 80 bis 100 Gew.-% der Mutterlauge aus Stufe (d) in die Stufe (b) zurückgeführt werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (f) zwischen 50 und 100 Gew.-% der verdampften Lösung aus Stufe (c) in Stufe (b) zurückgeführt werden.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht in die Stufe (b) zurückgeführte Teil der verdampften Lösung in die Stufe (c) zurückgeführt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 90 Gew.-% der verdampften Lösung aus Stufe (c) vor Rückführung in die Stufe (b) und gegebenenfalls Stufe (c) kondensiert werden.



* C L M S *