

Verfahren des Transports einer aus einem Lagerbehälter entnommenen flüssigen Monomerenphase im Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren des Transports einer aus einem Lagerbehälter entnommenen flüssigen Monomerenphase, deren Gehalt an dem Monomeren ≥ 90 Gew.-% beträgt, im Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs, wobei das Monomere ein Monomeres aus der Gruppe bestehend aus Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester aus Acrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol sowie Ester aus Methacrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol ist.

15 Gemäß den vorstehenden Ausführungen beinhaltet der Begriff Monomer(e) in dieser Schrift Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester aus Acrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol sowie Ester aus Methacrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol. Als Alkohole kommen dabei sowohl einwertige (weisen eine -OH-Gruppe auf) als auch mehrwertige (weisen mehr als eine -OH-Gruppe auf) Alkohole in Betracht. Zu diesen Alkoholen gehören insbesondere 1
20 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome aufweisende ein- und mehrwertige Alkanole.

Diese Definition beinhaltet nicht in notwendiger Weise, dass die Herstellung der vorgenannten Ester durch Reaktion der entsprechenden Alkohole mit der jeweiligen Säure erfolgen muss. Vielmehr kommen als Herstellverfahren auch andere Reaktionen wie z.
25 B. Umesterungen oder Additionsreaktionen in Betracht.

Als beispielhafte Monomere seien genannt Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxymethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-Propylheptyl-
30 acrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und tert.-Butylmethacrylat.

Üblicherweise werden Monomere durch chemische Synthese erzeugt.

35 Dabei werden sie jedoch nicht unmittelbar in reiner Form befindlich, sondern als Bestandteil von gasförmigen oder flüssigen Produktgemischen erhalten, aus denen sie abgetrennt werden müssen. Diese Abtrennung wird in der Regel unter Anwendung thermischer Trennverfahren wie z.B. Absorption, Desorption, fraktionierende Kondensation, Extraktion, Kristallisation, Adsorption usw., bzw. unter Anwendung von Kombinationen verschiedener solcher thermischer Trennverfahren vorgenommen (vgl. z.B. DE-A 19 924 533, WO 2004/035 514, EP-A 1 388 533, EP-A 778 225, EP-A 1 041 062, EP-A 982 287, EP-A 982 288, WO 01/96 271, DE-A 10 336 386,

40

DE-A 19 631 645, DE-A 19 501 325, EP-A 982 289, DE-A 19 838 845,
WO 02/076 917, EP-A 1 695 954, EP-A 695 736, EP-A 778 225, EP-A 1 041 062,
US 2004/0 242 826, EP-A 792 867, EP-A 784 046, EP-A 695 736, EP-A 112 5912,
EP-A 1 097 741, WO 00/45 928, DE-A 2 246 480, DE-A 2 362 373, US-A 5,637,222
5 und der in diesen Schriften zitierte Stand der Technik).

Als Zwischenprodukt oder als Reinprodukt wird in der Regel eine flüssige Monome-
renphase erhalten, deren Gehalt an dem jeweiligen Monomeren ≥ 90 Gew.-% oder
 ≥ 95 Gew.-% beträgt.

10

Häufig besteht der letzte Schritt auf dem Weg vom Produktgemisch zum Zwischen-
oder Reinprodukt aus einer Kondensation aus einer gasförmigen Phase heraus oder
aus dem Aufschmelzen einer kristallinen Phase. Beispielsweise kann die Kondensation
in einer Rektifikationskolonne oberhalb der Zufuhrstelle des (in der Rektifikationskolon-
15 ne) aufzutrennenden Gemischs in die Rektifikationskolonne aus den in der Rektifikati-
onskolonne aufsteigenden Dämpfen heraus erfolgen und das Reinprodukt oberhalb
des vorgenannten Zulaufs aus der Rektifikationskolonne entnommen werden. Dabei
kann das aufzutrennende Gemisch in die Rektifikationskolonne sowohl flüssig (Rektifi-
kation) als auch gasförmig (fraktionierende Kondensation) zugeführt werden.

20

In beiden Fällen, d.h., sowohl dann, wenn die flüssige Monomerenphase durch Kon-
densation aus einer gasförmigen Phase heraus, als auch dann, wenn die flüssige Mo-
nomerenphase durch Aufschmelzen einer kristallinen Phase (von Kristallinat) erzeugt
wird, fällt sie normalerweise so an, dass sie bei visueller Betrachtung (d. h., bei Be-
25 trachtung mit bloßem menschlichem Auge) frei von Feststoffen ist. Dabei enthält die
flüssige Monomerenphase üblicherweise radikalische Polymerisationsinhibitoren (Inhi-
bitoren zur Unterdrückung unerwünschter radikalischer Polymerisation) gelöst, die re-
gelmäßig im Verlauf ihrer Erzeugung und/oder als Abschluss einer solchen Erzeugung
zudosiert werden. Im Fall einer Erzeugung durch Aufschmelzen einer kristallinen Pha-
30 se kann das Polymerisationsinhibitorsystem aber auch bereits in der kristallinen Phase
enthalten sein.

Grundsätzlich kann eine flüssige Monomerenphase als Zwischen- oder Reinprodukt
mit einem Gehalt des jeweiligen Monomeren von ≥ 90 Gew.-% oder ≥ 95 Gew.-% einer
35 Trennkolonne (z. B. einer Rektifikationskolonne) aber auch unterhalb der Zufuhrstelle
des in einer Trennkolonne (z. B. in einer Rektifikationskolonne) aufzutrennenden Ge-
mischs in die Trennkolonne (z. B. in die Rektifikationskolonne) entnommen werden.
Beispielsweise kann eine solche Entnahme auch aus dem Sumpfbereich der Trennko-
lonne (z. B. einer Rektifikationskolonne) heraus erfolgen. Dies wird z. B. dann der Fall
40 sein, wenn man das Monomere (z. B. Acrylsäure) aus einem Produktgasgemisch sei-
ner Herstellung heraus (z. B. Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer heterogen
katalysierten partiellen Gasphasenoxidation eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure (z. B.

Propylen, Propan, Glycerin, Acrolein) mit einer unter Normalbedingungen (25 °C, 1 bar) leichter als das Monomere (z. B. Acrylsäure) siedenden Flüssigkeit (im Fall von Acrylsäure z. B. Wasser, oder wässrige Lösungen) absorbiert und aus dem Absorbat nachträglich die leichter flüchtige Absorptionsflüssigkeit (gegebenenfalls mit Hilfe eines azeotropen Schleppmittels) rektifikativ vom Absorbat abtrennt (wobei häufig eine wie

5 Eingangs beschriebene flüssige Monomerenphase verbleibt).

Die wie beschrieben erhältlichen flüssigen Monomerenphasen werden als Zwischen- oder als Reinprodukt normalerweise einem Lagerbehälter zugeführt. Enthält die flüssige Monomerenphase herstellungsbedingt ungelöstes, visuell sichtbares Polymerisat

10 (die erfindungsgemäß relevanten Monomeren neigen bekanntermaßen alle in unerwünschter Weise zu radikalischer Polymerisation; diese kann z. B. durch Licht, Temperatur und/oder Verunreinigungen ausgelöst werden und ist auch durch den Zusatz von Inhibitoren, die derartige radikalische Polymerisationen in gewissem Umfang zu unterdrücken vermögen, nicht völlig vermeidbar; die Herstellung der flüssigen Monomerenphasen erfolgt normalerweise im Beisein derartiger Polymerisationsinhibitoren,

15 weshalb die flüssigen Monomerenphasen solche in der Regel herstellungsbedingt zugesetzt enthalten), so wird dieses regelmäßig abgetrennt, bevor die flüssige Monomerenphase in den Lagerbehälter überführt wird. In einfacher Weise kann eine solche

20 Abtrennung von ungelösten Feststoffen durch Filtration mit Hilfe von Filtern entsprechender Maschenweite vorgenommen werden.

Üblicherweise werden solche Lagerbehälter auch als Tank bzw. auch als Lagertank bezeichnet. Das von einer fluiden Phase einnehmbare Innenvolumen eines Lagertanks

25 (der in typischer Weise ruht) beträgt in der Regel 100 m³ bis 10000 m³, häufig 200 m³ bis 1000 m³ und charakteristisch 500 m³ (vgl. z. B. Research Disclosure Database Number 513001, published in January 2007). Zum Zweck der Einhaltung der erwünschten Lagertemperatur weist ein Lagertank in der Regel eine Vorrichtung auf, mit Hilfe derer (z. B. kontinuierlich) eine Teilmenge der gelagerten flüssigen Monomerenphase entnommen, über einen Wärmeaustauscher geführt und anschließend in den

30 Lagertank rückgeführt wird bzw. rückgeführt werden kann (das erfindungsgemäße Verfahren kann nun auch so durchgeführt werden, dass die erfindungsgemäße Trennoperation bei der vorgenannten Entnahme und/oder Rückführung (z. B. durch in die Leitungen entsprechend eingebaute Filter (z. B. kontinuierlich) durchgeführt wird).

35 Da die vorgenannten Polymerisationsinhibitorsysteme ihre volle Wirkung normalerweise nur im Beisein von molekularem Sauerstoff (der seinerseits selbst Inhibitor ist) entfalten, werden die flüssigen Monomerenphasen üblicherweise unter einer molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasatmosphäre gelagert (vgl. z.B. WO 2005/049 543 sowie

40 US-A 6,910,511). D.h., das von einer fluiden Phase einnehmbare Innenvolumen des Lagertanks wird von der im Lagertank gelagerten flüssigen Monomerenphase nur teilweise ausgefüllt und das dabei verbleibende restliche einnehmbare Innenvolumen des

Lagerbehälters von einer molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasphase eingenommen. Mit Hilfe von Mischvorrichtungen wird in der Regel dafür Sorge getragen, dass die flüssige Monomerenphase an dem in ihr gelösten molekularen Sauerstoff nicht verarmt.

5

Im Lagertank (im Lagerbehälter) verbleibt die flüssige Monomerenphase so lange, bis von ihr zu Zwecken anderweitiger Verwendung entnommen wird. Eine solche Verwendung besteht unter anderem im Transport der dem Lagertank entnommenen flüssigen Monomerenphase zu einem Verbraucher.

10

In der Regel erfolgt dieser Transport im Tank eines Tankwagens (als Tankmaterial wird häufig Edelstahl verwendet). D. h., der Tank wird normalerweise von einem Lastkraftwagen (auf der Straße) oder einem Schienenfahrzeug (auf Schienen) transportiert. Das Fassungsvermögen (das von einem fluiden Medium einnehmbare Innenvolumen) des Tanks eines solchen Tankwagens beträgt in der Regel wenigstens 5 m³, häufig wenigstens 10 m³ und vielfach 15 bis 40 m³ bzw. 20 bis 30 m³; teilweise ist sein Innenraum in wenigstens zwei, in der Regel wenigstens 3 oder wenigstens 4 gegeneinander völlig abgetrennte Kammern aufgeteilt, die voneinander unabhängig mit flüssiger Monomerenphase befüllt werden. Das Füllvolumen mit flüssiger Monomerenphase beträgt typisch ca. 80 bis 90 Vol.-% des von einer fluiden Phase jeweils einnehmbaren Innenvolumens. Die Tankbefüllung erfolgt normalerweise an Luft.

15

20

25

Häufig erfolgt der Transport aber auch auf dem Seeweg mit Hilfe eines Tankschiffs (im Tank desselben). Das Fassungsvermögen eines solchen Tankschiffs geht über dasjenige des Tanks eines Tankwagens normalerweise weit hinaus. In der Regel ist auch der Tankinnenraum eines Tankschiffs in voneinander abgetrennte Kammern aufgeteilt.

30

Wesentlich ist nun, dass ein solcher Transport von flüssiger Monomerenphase sicher erfolgt. Dazu gehört im besonderen, dass während des Transports der flüssigen Monomerenphase eine unerwünscht radikalische Polymerisation derselben weitestgehend vermieden wird. Dies nicht zuletzt deshalb, weil eine radikalische Polymerisation exotherm verläuft, was insbesondere bei ungekühltem Transport zu gegebenenfalls kritischer Eigenerwärmung der transportierten Monomerenphase führen kann (dies vor allem bei längeren Transportstrecken wie z. B. Überseetransporten).

35

Gleichzeitig ist aber auch ein möglichst geringer Gehalt der transportierten flüssigen Monomerenphase an radikalischem Polymerisationsinhibitor wünschenswert.

40

Dies ist zum einen darin begründet, dass es sich bei Polymerisationsinhibitoren um vergleichsweise kostspielige Wirkstoffe handelt. Zum anderen vermögen die Monomeren selbst und/oder deren spätere Reaktionsprodukte häufig mit den Inhibitoren unter Ausbildung von farbintensiven Reaktionsprodukten zu reagieren, was in der Regel un-

erwünscht ist. Weiterhin wirken sich die Polymerisationsinhibitoren bei einer Verwendung der gelagerten flüssigen Monomerenphase in radikalischen Polymerisationsreaktionen normalerweise nachteilig aus (z. B. auf die Produktqualität).

- 5 Weiterhin ist ein nicht zu hoher Sauerstoffgehalt der über der flüssigen Phase im Transporttank befindlichen Gasphase wünschenswert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Mischungen aus gasförmigem Monomer (dieses verdampft in natürlicher Weise) und molekularem Sauerstoff explosiv sein können (vgl. WO 2004/007405, DE-A 10 2004 034 515, WO 2005/049543, Research Disclosure Database Number 513001, 10 published in January 2007 sowie Research Disclosure, Database Number 513002, published in January 2007). Insgesamt wird daher eine Minimierung des Sauerstoffgehalts im Transporttank angestrebt. Besonders vorteilhaft liegt sie unter der sogenannten Sauerstoffgrenzkonzentration (vgl. WO 2004/007405), unterhalb derer ein explosives Verhalten des Gasgemischs nicht möglich ist.

- 15 Vor dem vorgenannten Hintergrund bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung insbesondere darin, ein Verfahren des Transports einer aus einem Lagerbehälter entnommenen flüssigen Monomerenphase, deren Gehalt an dem Monomeren ≥ 90 Gew.-% beträgt, im Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs zur Verfügung zu stellen, 20 das einen Transport mit erhöhter Sicherheit sowie gegebenenfalls verringertem Inhibitorbedarf ermöglicht.

- Demgemäß wurde ein Verfahren des Transports einer aus einem Lagerbehälter entnommenen flüssigen Monomerenphase, deren Gehalt an dem Monomeren ≥ 90 Gew.-% beträgt, im Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs, wobei das Monomere 25 ein Monomeres aus der Gruppe bestehend aus Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester aus Acrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome (vorzugsweise 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome) aufweisenden Alkohol sowie Ester aus Methacrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome (vorzugsweise 1 bis 8 und besonders 30 bevorzugt 1 bis 4 C-Atome) aufweisenden Alkohol ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die flüssige Monomerenphase auf dem Weg aus dem Lagerbehälter in den Tank des Tankwagens oder des Tankschiffs wenigstens einer Trennoperation zur Abtrennung wenigstens einer Teilmenge (vorzugsweise wenigstens 25 Gew.-%, besser wenigstens 50 Gew.-%, noch besser wenigstens 75 Gew.-% und am besten die 35 Gesamtmenge (insbesondere der unten genannten relativen Molekulargewichte)) von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat des Monomeren unterworfen wird.

- Der Begriff Polymerisat soll hier auch Oligomerisat umfassen. In erster Linie ist darunter durch (unerwünschte) radikalische Polymerisation erzeugtes Polymeri- 40 sat/Oligomerisat gemeint.

Der Wortlaut „in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat“ soll in dieser Schrift sowohl „molekular gelöst“ als auch „kolloidal gelöst“ umfassen. Beides aber nur insoweit, als die gelöste Form in der zu lagernden flüssigen Monomerenphase visuell (d.h., mit bloßem menschlichem Auge) nicht wahrnehmbar ist.

5

Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass insbesondere derartiges gelöstes Polymerisat (im Unterschied zu makroskopisch sichtbarem Polymerisat) eine ausgeprägt polymerisationsfördernde Aktivität aufweist. Dies gilt vor allem bei auf atomaren Wasserstoff bezogenen relativen Molekulargewichten von ≥ 1000 , bzw. ≥ 2000 bzw. ≥ 3000 des gelösten Polymerisats.

10

Die unerwünschte Bildung von derartigem Polymerisat kann selbst bei einer Lagerung der flüssigen Monomerenphase bei tiefen Temperaturen ($\leq 50\text{ °C}$, besser $\leq 40\text{ °C}$, oder $\leq 30\text{ °C}$, jedoch oberhalb des Festpunktes der Monomerenphase) nicht völlig verhindert werden. Bevorzugte Lagertemperaturen betragen 17 bis 25 °C . Detaillierte Untersuchungen haben zum Ergebnis geführt, dass sich solchermaßen in entnommener flüssiger Monomerenphase gelöst enthaltenes Polymerisat bei Verwendung von nicht einem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogener entnommener flüssiger Monomerenphase für radikalische Polymerisationen sowohl auf den Verlauf der radikalischen Polymerisation als auch auf die Qualität des resultierenden Polymerisats nachteilig auswirkt.

15

20

Die vorliegende Erfindung umfasst deshalb auch ein Verfahren der z. B. radikalischen Polymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass erfindungsgemäß transportierte flüssige Monomerenphase oder deren Gemisch mit von der transportierten flüssigen Monomerenphase verschiedenen wenigstens einfach ungesättigten (vorzugsweise ethylenisch) Verbindungen einpolymerisiert (z. B. radikalisch initiiert) wird.

25

D. h., das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch auf aus einem Lagerbehälter entnommene flüssige Monomerenphasen anwendbar, die bei visueller Betrachtung (d. h., bei Betrachtung mit bloßem menschlichem Auge) frei von Feststoffen sind.

30

Als Trennoperation zur Abtrennung von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat kommen insbesondere alle mechanischen Trennoperationen in Betracht, die zur Abtrennung von feinstteiligen Feststoffen von Flüssigkeiten geeignet sind. Diesbezüglich erfindungsgemäß besonders geeignet sind filtrierende und/oder zentrifugierende Trennoperationen. Dazu zählen im besonderen die Mikrofiltration, die Ultrafiltration (Nanofiltration) und das Ultrazentrifugieren (die Massendichten von oligomerisiertem und/oder polymerisiertem Monomer sind von der Massendichte des entsprechenden Monomeren ebenso ausreichend verschieden wie die jeweiligen Volumenausdehnungen; bei 25 °C und 1 atm beträgt die Massendichte von monomerer Acrylsäure beispielsweise $1,05\text{ g/cm}^3$ und von polymerisierter Acrylsäure $1,54\text{ g/cm}^3$;

35

40

der Unterschied in der Massendichte fußt insbesondere auf dem erhöhten Raumbedarf der Elektronenwolke einer ungesättigten Doppelbindung; die oligo- und/oder polymerisierten Monomeren reichern sich am Mantel der Ultrazentrifuge an und können von selbigem kontinuierlich abgeschält werden. Selbstverständlich können auch chromatographische sowie osmotische Verfahren als erfindungsgemäße Trennoperation angewendet werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird man das in der entnommenen (bzw. zu entnehmenden) flüssigen Monomerenphase (visuell nicht wahrnehmbar) gelöst enthaltene Polymerisat durch Filtration von der flüssigen Monomerenphase abtrennen. Als Filtermaterialien können dabei z.B. Filtervliese, Filtergewebe, Faserschichten, Sintermaterialien oder Schütttschichten (z.B. aus feinteiligen Quarzmaterialien, Kieselgur, Aktivkohle, Zeolithe) verwendet werden.

Grundsätzlich können für den erfindungsgemäßen Anwendungszweck z.B. Beutelfilter oder Kerzenfilter eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Filtrationsaufgabe kann dabei sowohl mit genähten als auch mit voll verschweißten, vorzugsweise mehrlagigen Filterbeuteln aus unterschiedlichen Materialien gelöst werden. Als solche Materialien kommen z.B. Edelstahl, Polypropylen, Cellulose, Polyester, Metallgewebe (Edelstahl wie z.B. Chrom-Nickel-Edelstahl) sowie phenolharzgebundene Acrylfasern in Betracht. Erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Material für erfindungsgemäß zu verwendende Filter (sowohl Filterbeutel als auch Filterkerzen) ist Polypropylen. Erfindungsgemäß verwendbare Filterkerzen können jedoch z.B. auch aus Aktivkohle gefertigt sein. Grundsätzlich kommen als erfindungsgemäß geeignete Filterkerzen sowohl Wickelkerzen, Meltblown-Kerzen und harzgebundene Filterkerzen in Betracht. Sowohl die Filterbeutel als auch die Filterkerzen können erfindungsgemäß sowohl in Einfach- und in Mehrfach-Filtergehäusen zur Anwendung kommen. Als Gehäusematerial kommt z.B. Polypropylen, Edelstahl und C-Stahl in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Anwendung von Mehrfach-Gehäusen, in denen bis zu ca. 40 einzelne Filterbeutel eingesetzt werden können und die Durchflussmengen an flüssiger Monomerenphase von bis zu 1000 m³/h ermöglichen. Einbauhilfen oder Beutelniederhalter verbessern den korrekten Sitz der Filterbeutel. Beispielsweise verhindern sie sicher ein „Aufschwimmen“ durch unkontrollierten Rückstau. Ebenso wird ein Platzen des Filterbeutels verhindert. Spezifische „Kragen“ sorgen für perfekten und festen Sitz des Beutelniederhalters im Filterbeutel (kein Durchscheuern oder Erosion des Filterbeutels).

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad (retention efficiency) für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $\geq 30 \mu\text{m}$ wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % bzw. wenigstens 95 % und mehr beträgt.

Besonders bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $\geq 20 \mu\text{m}$ wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % bzw. wenigstens 95 % und mehr beträgt.

5

Ganz besonders bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $\geq 10 \mu\text{m}$ wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % bzw. wenigstens 95 % und mehr beträgt.

10

Noch besser werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $\geq 5 \mu\text{m}$ wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % bzw. wenigstens 95 % und mehr beträgt.

15

Am besten werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $\geq 1 \mu\text{m}$ wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % bzw. wenigstens 95 % und mehr beträgt.

20

In der Regel werden für das erfindungsgemäße Verfahren (sowie für das später in dieser Schrift noch ausgeführte Entnahmeverfahren) jedoch Filtermaterialien (Filtermedien bzw. Filtertypen) eingesetzt, deren Abscheidegrad für Partikel mit einem Teilchendurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ bei $\leq 90 \%$, vorzugsweise bei $\leq 80 \%$ liegt. Dadurch werden für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel befriedigende Raum-Zeit-Ausbeuten gewährleistet.

25

Die vorgenannten Prozentsätze beziehen sich jeweils auf die Gesamtpartikelanzahl der jeweiligen Partikelgröße. Ferner beziehen sich vorgenannte Prozentsätze auf eine Flächenbelastung von $20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$, Wasser als Trägermedium für die Partikel, eine Temperatur von 20°C und eine Druckdifferenz $< 50 \text{ mbar}$, sowie Teststaub gemäß ISO 12103-1 A3 als Partikelart.

30

Die Testausführung erfolgt in Anlehnung an den French standard NF 45-303 (vgl. Filtration & Separation (Filtr. sep.) ISSN 0015-1882 CODEN FSEPAA Filtration and Separation, 1997, vol. 34, n°3, pp. 217-223).

35

Alle vorgenannten Eigenschaften erfüllen beispielsweise ACCUGAF™ Filterbeutel der Firma Eaton Filtration, LLC., 900 Fairmount Avenue, Elizabeth, New Jersey 07207 (USA) der Filtermodelle AGF-51, AGF-53, AGF-55, AGF-57 und AGF-59. Sie sind aus schmelzgeblasenem Polypropylen in verschweißter Form gefertigt. Sie weisen keine Bindemittel, keine grenzflächenaktiven Substanzen und keine Additive (z.B. klebende

40

Harze) auf. Derartige, nur aus Polypropylen gefertigte, Filtermaterialien (Filtermedien , Filtertypen) erweisen sich für das erfindungsgemäße Verfahren als besonders geeignet, da sie die erfindungsgemäß zu lagernden flüssigen Monomerphasen in besonders geringfügiger Weise zu unerwünschter radikalischer Polymerisation reizen.

5

Die höchsten Abscheidegrade werden dabei in Anwendung des Typs AGF-51 erreicht (wenigstens 90 % für Partikeldurchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$). Mit zunehmender numerischer Kennzahl nehmen die Abscheidegrade ab. Für den Typ AGF-59 liegt der Abscheidegrad für Partikeldurchmesser $\geq 30 \mu\text{m}$ jedoch noch immer oberhalb von 90 %.

10

Alternativ können für das erfindungsgemäße Verfahren auch Filterbeutel PROGAFTM oder LOFCLEARTM der Firma Eaton verwendet werden. Bei den LOFCLEAR Filterbeuteln handelt es sich um Filterbeutel aus mehrlagigem Filtermaterial und bei den PROGAFTM Filterbeuteln handelt es sich um Filterbeutel aus besonders hoch effizientem Filtermedium, mit dem effektive Partikelreduktionen bis in den Submikron-Bereich erreicht werden können. LOFCLEAR Filterbeutel sind ebenfalls aus 100 % Polypropylen gefertigt.

15

Alternativ können für ein erfindungsgemäßes Verfahren die Hochleistungs-Beutelfilter der Baureihe „HP“ (insbesondere die Beutelfilter HPC, HPB und HPA) der Pall GmbH, Philipp-Reis-Straße 6, D-63303 Dreieich verwendet werden. Sie bestehen aus drei übereinander angeordneten Polypropylen-Vliesen; einem äußeren Stützvlies, das eine gute mechanische Festigkeit des Beutelfilters gewährleistet, dem mittleren aktiven Filtervlies und einem inneren Schutzvlies, das als Vorfilter fungiert.

20

Günstig sind Beutelfilter, deren Differenzdruck im Neuzustand bei einer Belastung mit 10 (vorzugsweise mit 20) $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 20°C aufweisendem Wasser $\leq 100 \text{ mbar}$ beträgt. In der Regel liegt der vorgenannte Wert jedoch bei $\geq 5 \text{ mbar}$.

25

Als erfindungsgemäß geeignet seien weiterhin aus Polypropylen gefertigte Kerzenfilter der Firma FUHR GmbH (D-55270 Klein-Winternheim bei Mainz, Am Weinkastell 14) erwähnt. Dazu zählen insbesondere die acuraProgard Membranfilterkerzen, die ebenfalls vollständig aus Polypropylen gefertigt sind. Sie weisen eine thermische Schweißkonstruktion auf und sind dadurch frei von Kleber und Bindemitteln. Da ihre Filtermatrix eine zweilagige Struktur aufweist, können bei ihrer Verwendung äußerst lange Standzeiten erreicht werden.

30

acuraProgard Kerzenfilter sind mit Abscheideraten von wenigstens 99,9 % für Partikeldurchmesser $\geq 0,2 \mu\text{m}$, bzw. $\geq 0,45 \mu\text{m}$, bzw. $\geq 1 \mu\text{m}$, bzw. $\geq 5 \mu\text{m}$, bzw. $\geq 10 \mu\text{m}$ oder $\geq 20 \mu\text{m}$ erhältlich. Sie sind alle für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Beispielshaft hervorgehoben sei die Verwendung der acuraProgard Kerzenfilter mit Abscheideraten von mindestens 99,9 % für Partikeldurchmesser $\geq 5 \mu\text{m}$.

35

40

Die Temperatur der erfindungsgemäß zu filtrierenden Monomerenphase sollte insbesondere bei Verwendung von Filtermedien aus Polypropylen $\leq 95^{\circ}\text{C}$ betragen.

- 5 Vorzugsweise liegt vorgenannte Temperatur bei $\leq 80^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei $\leq 60^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt bei $\leq 40^{\circ}\text{C}$ und am besten bei $\leq 30^{\circ}\text{C}$ bzw. $\leq 25^{\circ}\text{C}$. In günstigen Fällen kann sie bis zu 0°C betragen.

- 10 Im übrigen wird die wenigstens eine Trennoperation des erfindungsgemäßen Verfahrens generell vorzugsweise bei Temperaturen $\leq 95^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 80^{\circ}\text{C}$, vorteilhaft $\leq 60^{\circ}\text{C}$, besonders vorteilhaft $\leq 40^{\circ}\text{C}$ und am besten bei $\leq 30^{\circ}\text{C}$ bzw. $\leq 25^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. In günstigen Fällen kann sie bis zu 0°C betragen. Die Transporttemperaturen sind gleichfalls vorzugsweise gering (vorzugsweise $\leq 30^{\circ}\text{C}$, typisch 17 bis 25°C).

- 15 Bei einer wie beschrieben erfindungsgemäß durchzuführenden Filtration können Differenzdrucke von ≥ 10 mbar bis 5 bar angewendet werden.

- Vorzugsweise liegen vorgenannte Differenzdrucke bei ≥ 20 mbar und ≤ 3 bar, besonders bevorzugt bei ≥ 20 mbar und ≤ 2 bar, bzw. $\leq 1,5$ bar. Werden höhere Differenzdrucke erforderlich, sollten die Filter ausgetauscht werden. Selbstverständlich kommen für eine erfindungsgemäße Filtration aber auch Filterkerzen aus Polytetrafluorethylen (z. B. die acuraVent AVF Filterkerzen der FUHR GmbH), aus Borasilikatfasern (z. B. die acuraVent AFG-GG Filterkerzen der FUHR GmbH), aus Polyethersulfon (z. B. die acuraFine AFS Filterkerzen der FUHR GmbH), sowie aus Nylon (z. B. die acuraPrograd Filterkerzen der FUHR GmbH) in Betracht.
- 20
- 25

- Selbstverständlich können für eine erfindungsgemäße Filtration auch die acuraBag Filterbeutel der FUHR GmbH, insbesondere diejenigen, die aus Polypropylen gefertigt sind, verwendet werden. Erfindungsgemäß geeignet sind aber auch die ACCUFIT® und die ULTRAFIT®-Filterbeutel der FUHR GmbH. Sie sind erfindungsgemäß vorteilhaft ebenfalls aus Polypropylen in verschweißter Ausführung gefertigt.
- 30

- In der Regel sind erfindungsgemäß geeignete Filterbeutel aus mehreren Filterlagen gefertigt.
- 35

- Erfindungsgemäß vorteilhaft ist, wenn sich das für ein erfindungsgemäß eingesetztes Verfahren eingesetzte Filtermedium unter der Belastung mit zu filtrierender flüssiger Monomerenphase nicht wesentlich ausdehnt. Vorgenannte Belastung wird in der Regel 2 bis $20 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ betragen.
- 40

In der Regel wird man die zu filtrierende flüssige Monomerenphase bei Verwendung von Filterbeuteln oder Filterkerzen von innen nach außen durch den Filtertyp führen.

Grundsätzlich kann bei Verwendung von Filterkerzen die Führung der flüssigen Monomerenphase auch von außen nach innen erfolgen.

5 Typische Porengrößen der filteraktiven Schicht von erfindungsgemäß zu verwendenden Filtermaterialien betragen 0,1 bis 300 µm, vorzugsweise 1 bis 200 µm bzw. 1 bis 100 µm und besonders bevorzugt 1 bis 50 µm bzw. 1 bis 5 µm. Wie bereits erwähnt, werden erfindungsgemäß vorteilhaft mehrere Lagen (z. B. 3, oder 5, oder 7 Lagen) übereinander angewendet.

10 Die Filtration kann grundsätzlich als Druck- oder als Vakuumfiltration praktiziert werden. Vorzugsweise wird sie als Druckfiltration durchgeführt. Selbstverständlich kann sie auch zentrifugierend praktiziert werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch dann, wenn der Gehalt der flüssigen Monomerenphase an dem Monomeren ≥ 96 Gew.-%, oder ≥ 97 Gew.-%, oder ≥ 98 Gew.-%, oder ≥ 99 Gew.-%, oder $\geq 99,5$ Gew.-%, oder $\geq 99,7$ Gew.-%, oder $\geq 99,9$ Gew.-% beträgt. Das Vorgenannte und alle Aussagen in dieser Schrift sind insbesondere dann zutreffend, wenn das Monomere Acrylsäure ist (insbesondere wenn die flüssige Monomerenphase eine Acrylsäure ist (insbesondere wenn
20 die flüssige Monomerenphase eine Reinacrylsäure ist).

Ist ein erfindungsgemäß verwendeter Filtertyp erschöpft, kann er durch einen frischen Filter ersetzt werden. Selbstredend kann der Filter zielgerichtet als Wechselfilter gestaltet werden. Durch Waschen mittels wässrigem Alkalihydroxid (z. B. Kaliumhydroxid
25 und/oder Natriumhydroxid) und nachfolgendes Neutralwaschen mit reinem Wasser können erfindungsgemäß erschöpfte Filter regeneriert werden. Insbesondere aus Polypropylen gefertigte Filter können nach ihrer Erschöpfung problemlos verbrannt werden.

30 Als eine unerwünschte radikalische Polymerisation des in der flüssigen Monomerenphase befindlichen Monomeren (z. B. ausgelöst durch Temperatur, Licht oder sonstige spontan ausgelöste Radikalbildung) inhibierende Wirkstoffe kann die erfindungsgemäß entnommene flüssige Monomerenphase jeden der im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Polymerisationsinhibitoren gelöst enthalten. Bevorzugt
35 verwendete Polymerisationsinhibitoren sind p-Methoxyphenol (MEHQ), Phenothiazin, Hydrochinone, Phenol (z. B. 2,4-Dimethyl-6,6-butylphenol), Chinone, Butylbrenzkatechin, Diphenylamin, p-Phenylendiamine, Nitroxyl-Radikale (z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl(4-OH-TEMPO)) und/oder Nitrosoverbindungen wie z. B. Nitrophenole (sowie alle anderen in der WO 00/64947 genannten Polymerisationsinhi-
40 bitoren).

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht es, den Inhibitorgehalt der zu transportierenden flüssigen Monomerenphase bei sicherem Transport ebenso zu verringern wie den Sauerstoffgehalt in der über der flüssigen Phase im Transporttank befindlichen Gasphase.

5

Selbstredend hängt die erforderliche Menge des verwendeten Inhibitors auch von den Lagerbedingungen, von der Art des Inhibitors, von der Art des Monomeren und von der spezifischen Reinheit der flüssigen Monomerenphase ab. Bezogen auf die in der flüssigen Monomerenphase enthaltene Gewichtsmenge an Monomerem beträgt der Inhibitorgehalt typisch ≤ 400 Gew.-ppm, häufig ≤ 220 Gew.-ppm und oft ≤ 100 Gew.-ppm.

10

Zweckmäßigerweise wird man bei der erfindungsgemäßen Befüllung eines Tankwagens oder Tankschiffs aus einem die flüssige Monomerenphase enthaltenden Lagerbehälters heraus so vorgehen, dass man die zu entnehmende flüssige Monomerenphase aus dem Lagertank zunächst als solche in einen Prüftank hinein entnimmt (selbstredend könnte die erfindungsgemäße Abtrennung (z. B. Filtration) bereits unmittelbar bei der Entnahme erfolgen (z. B. durch ein in der Entnahmeleitung bzw. an der Entnahmestelle im Lagerbehälter befindliches Filter).

15

Aus dem Prüftank wird die dem Lagertank entnommene flüssige Monomerenphase dann ein- oder mehrfach aufeinanderfolgend herausgepumpt und z. B. über ein wie vorstehend beschriebenes Filtersystem in den Prüftank jeweils wieder rückgeführt.

20

Nimmt die Abscheidemenge im Filtersystem (z. B. acuraPrograd Kerzenfilter mit Abscheideraten von 99,9 % für Partikeldurchmesser $\geq 5 \mu\text{m}$ in einem Mehrfach-Gehäuse) nicht mehr oder nicht mehr nennenswert zu, wird der Trennvorgang abgebrochen und die im Prüftank befindliche, dem Lagertank zuvor entnommene Monomerenphase in den Tank des Tankwagens oder des Tankschiffs überführt.

25

Die vorliegende Anmeldung umfasst daher auch ein Verfahren zum Befüllen des Tanks eines Tankwagens oder eines Tankschiffs mit einem Lagertank zu entnehmender flüssiger Monomerenphase, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die flüssige Monomerenphase auf dem Weg aus dem Lagerbehälter in den Tank des Tankwagens oder des Tankschiffs wenigstens einer Trennoperation zur Abtrennung wenigstens einer Teilmenge von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat des Monomeren unterworfen wird.

30

35

Die Lagerung der flüssigen Monomerenphase im Lagerbehälter kann im übrigen z. B. so erfolgen, wie es die WO 2005/049543, die US 6,910,511, Research Disclosure Database Number 513002, Published in January 2007 und insbesondere Research Disclosure Database Number 513001, Published in January 2007, beschreiben.

40

Erfolgt die Erzeugung der zu lagernden flüssigen Monomerenphase z. B. in einer Rektifikationskolonne durch Kondensation oberhalb der Zufuhrstelle (Zulaufstelle) des (in der Rektifikationskolonne) aufzutrennenden Gemischs in die Rektifikationskolonne aus den in der Rektifikationskolonne aufsteigenden Dämpfen heraus, und wird die so kondensativ erzeugte und erfindungsgemäß zu lagernde flüssige Monomerenphase dann oberhalb des vorgenannten Zulaufs aus der Rektifikationskolonne entnommen, kann die Kondensation innerhalb der Rektifikationskolonne z. B. durch direkte Kühlung und/oder indirekte Kühlung bewirkt werden. Eine indirekte Kühlung kann z. B. am Kolonnenkopf dadurch bewirkt werden, dass man den am Kolonnenkopf ankommenden aufgestiegenen Dampf durch einen indirekten Wärmeaustauscher führt und die unter den Bedingungen des indirekten Wärmeaustauschs kondensierbaren Bestandteile in die flüssige Phase überführt. Ein Teil der so erzeugten flüssigen Phase wird dann der Lagerung zugeführt und der andere Teil als Rücklaufflüssigkeit auf den Kopf der Rektifikationskolonne rückgeführt. Diese Rücklaufflüssigkeit bedingt dann in der Rektifikationskolonne bereits eine direkte Kühlung des in der Rektifikationskolonne aufsteigenden Dampfes. Im indirekten Wärmeaustauscher nicht kondensierbare Bestandteile werden aus der Rektifikationskolonne heraus- und in der Regel ihrer Entsorgung zugeführt. Der Polymerisationsinhibitor wird unmittelbar ins Kondensat zugegeben. Erfolgt die Reinproduktentnahme unterhalb des Kolonnenkopfes, wird die am Kopf kondensierte Phase normalerweise weitgehend als Rücklaufflüssigkeit in die Rektifikationskolonne rückgeführt. Üblicherweise enthält die Rücklaufflüssigkeit Polymerisationsinhibitor zugesetzt. Das aus der Rektifikationskolonne entnommene Reinprodukt ist so unmittelbar ebenfalls polymerisationsinhibiert. Selbstredend kann die Kondensation am Kolonnenkopf auch ausschließlich durch direkte Kühlung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird einmal erzeugtes Kopfkondensat mit Inhibitor versetzt, abgekühlt und wenigstens teilweise in den Kopfraum der Rektifikationskolonne zum Zweck der Direktkühlung versprüht. Erfolgt die Reinproduktentnahme unterhalb des Kolonnenkopfes (aber oberhalb der Zufuhrstelle des aufzutrennenden Gemischs in die Rektifikationskolonne) wird normalerweise die abgekühlte Kondensatgesamtmenge in den Kopfraum rückversprüht. Der trennwirksame Einbauten enthaltende Teil der Rektifikationskolonne und der Kondensationsraum am Kolonnenkopf sind üblicherweise durch einen Kaminboden voneinander getrennt. Die Rücklaufflüssigkeit wird dem trennwirksamen Teil zugeführt. Der unterhalb der Zufuhrstelle (Zulaufstelle) in die Rektifikationskolonne befindliche Teil der Rektifikationskolonne wird üblicherweise als Abtriebsteil und der oberhalb der Zufuhrstelle befindliche Teil der Rektifikationskolonne wird üblicherweise als Verstärkerteil der Rektifikationskolonne bezeichnet.

Erfolgt die Zufuhr des in der Rektifikationskolonne aufzutrennenden Stoffgemischs in die Rektifikationskolonne in flüssiger Form, bildet die Auftrennung eine Rektifikation, erfolgt die Zufuhr dampfförmig (bzw. gasförmig), bildet die Auftrennung eine fraktionierende Kondensation. Als trennwirksame Einbauten kann die Rektifikationskolonne z. B. Böden, Packungen und/oder Füllkörper enthalten. Beispielhafte Ausführungsformen

einer fraktionierenden Kondensation von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Propan offenbaren z. B. die Schriften DE-A 199 24 533, DE-A 199 24 532, WO 01/77056, DE-A 101 56 016, DE-A 102 43 625, DE-A 102 23 058, DE-A 102 35 847,
5 WO 2004/035514, WO 00/53560 und DE-A 103 32 758.

Wird die zu lagernde Monomerenphase z. B. durch Aufschmelzen einer kristallinen Phase erzeugt, kann diese das Ergebnis einer einstufigen oder einer mehrstufigen kristallisativen Reinigung eines das relevante Monomere enthaltenden flüssigen Gemisches sein (vgl. z. B. EP-A 616 998). Durch Einwirkung von Kälte auf das flüssige Gemisch kristallisiert das Monomere aus dem flüssigen Gemisch als kristalline Phase aus.
10

Häufig ist die aufzuschmelzende kristalline Phase das Ergebnis einer einstufigen Kristallisation.
15

Selbstverständlich kann die aufzuschmelzende Phase auch das Ergebnis einer fraktionierten Kristallisation sein.

Beispielsweise kann die Kälteeinwirkung auf das das Monomere enthaltende flüssige Gemisch als Schichtkristallisation ausgeführt sein (vgl. DE-OS 26 06 364, EP-A 616 998, EP-A 648 520 und EP-A 776 875). Dabei wird das Kristallisat in Form zusammenhängender, fest anhaftender Schichten an gekühlten Oberflächen ausgefroren. Die Trennung des abgeschiedenen Kristallisats von der verbliebenen Restschmelze (der Mutterlauge) erfolgt durch einfaches Abfließen der Restschmelze. Prinzipiell unterscheidet man zwischen „statischen“ und „dynamischen“ Schichtkristallisationsverfahren. Kennzeichnend für die dynamische Schichtkristallisation aus flüssigen Gemischen ist eine erzwungene Konvektion des flüssigen Gemischs. Diese kann z. B. durch Umpumpen des flüssigen Gemischs durch gekühlte volldruckströmte Rohre, durch Aufgabe des flüssigen Gemischs als Rieselfilm auf gekühlte Wandungen (z. B. gemäß EP-A 616 998, z. B. in gekühlten Fallrohren) oder durch Einleiten von Inertgas in das flüssige Gemisch oder durch Pulsieren erfolgen.
20
25
30

Bei den statischen Verfahren ruht das flüssige Gemisch (z. B. in Rohrbündel oder Plattenwärmeaustauschern) und scheidet sich schichtförmig durch langsame Temperatursenkung auf der Sekundärseite des Wärmeaustauschers ab. Danach wird die Restschmelze (Mutterlauge) abgelassen, durch langsame Temperaturerhöhung stärker verunreinigte Fraktionen aus der Kristallschicht abgeschwitzt und nachfolgend das Reinprodukt abgeschmolzen (vgl. WO 01/77056).
35

Generell enthält das das Monomere enthaltende flüssige Gemisch (normalerweise eine Lösung), aus dem das Monomere kristallisativ abgetrennt wird, Polymerisationsinhibitor zugesetzt. Bei der kristallisativen Abscheidung des Monomeren kristallisiert dieses
40

normalerweise im wesentlichen frei vom Polymerisationsinhibitor aus. Das Aufschmelzen der abgeschiedenen Monomerenkristallschicht erfolgt daher häufig nicht durch Erwärmen der Sekundärseite, sondern durch in Kontakt bringen der Monomerenkristallschicht mit einer Polymerisationsinhibitor zugesetzt enthaltenden erwärmten Schmelze von zuvor aufgeschmolzener abgeschiedener Monomerenkristallschicht.

Alternativ kann die Ausbildung des Monomerenkristallisats aus dem das Monomere enthaltenden flüssigen Gemisch auch als Suspensionskristallisation (z. B. gemäß der Lehre der WO 01/77056, der WO 02/055469 sowie der WO 03/078378) erfolgen.

Dabei wird in der Regel durch Kühlung des z. B. Acrylsäure als Monomeres enthaltenden flüssigen Gemischs (der flüssigen Lösung) eine Acrylsäurekristalle suspendiert enthaltende Kristallsuspensionen erzeugt, wobei die Acrylsäurekristalle einen geringeren und die verbliebene Restschmelze (Mutterlauge) einen höheren Verunreinigungsgehalt aufweist als das flüssige Ausgangsgemisch. Dabei können die Acrylsäurekristalle unmittelbar in Suspension befindlich wachsen und/oder sich als Schicht auf einer gekühlten Wand abscheiden, von der sie stetig abgekratzt und in der Restschmelze resuspendiert werden.

Alle in der WO 01/77056, der WO 02/055469 sowie in der WO 03/078378 ausgeführten Suspensionskristaller und Suspensionskristallisationsverfahren können dabei angewendet werden. Eine so erzeugte Acrylsäurekristallisatsuspension kann z. B. einen Feststoffgehalt von 10 bis 50, häufig 20 bis 40 oder 30 Gew.-% aufweisen.

Zur Trennung von Suspensionskristallisat und verbliebener Mutterlauge kommen z. B. alle in den vorgenannten WO-Veröffentlichungen genannten Trennverfahren in Betracht (z. B. mechanische Trennverfahren wie Zentrifugieren). Bevorzugt erfolgt die Trennung in einer Waschkolonne. Mit Vorteil handelt es sich dabei um eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der abgeschiedenen z. B. Acrylsäurekristalle. Als Waschflüssigkeit wird mit Vorteil die Schmelze von in der Waschkolonne vorab gereinigten (abgetrennten) z. B. Acrylsäurekristallen verwendet. Die Wäsche erfolgt normalerweise im Gegenstrom.

Alles Vorgenannte gilt vor allem dann, wenn die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der z. B. Acrylsäurekristalle ist, und dies vor allem dann, wenn es eine hydraulische oder eine mechanische Waschkolonne gemäß der WO 01/77056 ist und sie wie dort ausgeführt betrieben wird.

Eine zu lagernde flüssige Acrylsäurephase kann damit z. B. wie folgt erzeugt werden. Durch heterogen katalysierte einstufige oder zweistufige Partialoxidation eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure (z. B. Propylen, Propan oder Acrolein) wird ein Acrylsäure enthaltendes Produktgemisch erzeugt. Dieses wird in eine Trennkolonne mit trenn-

wirksamen Einbauten geführt und in selbiger aufsteigend fraktionierend kondensiert. Oberhalb der Zufuhrstelle aber unterhalb des Kolonnenkopfes wird aus der Trennkolonne eine flüssige rohe Acrylsäure entnommen, die ≥ 95 Gew.-% an Acrylsäure aufweist und über den Rücklauf in der Trennkolonne Polymerisationsinhibitor zugesetzt

5 enthält. Durch Suspensionskristallisation wird aus der rohen Acrylsäure Reinacrylsäuresuspensionskristallisat erzeugt. Dieses wird in einer Waschkolonne (vorzugsweise in einer hydraulischen Waschkolonne) unter Verwendung von Polymerisationsinhibitor zugesetzt enthaltender Reinkristallisatschmelze als Waschflüssigkeit von verbliebener Mutterlauge abgetrennt. Durch in Kontakt bringen von abgetrenntem Reinkristallisat mit

10 der Polymerisationsinhibitor zugesetzt enthaltenden Schmelze von zuvor abgetrenntem Reinkristallisat wird das abgetrennte Reinkristallisat aufgeschmolzen und so eine zu lagernde flüssige Acrylsäurephase erzeugt (Reinheit in der Regel $\geq 99,5$ Gew.-%).

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch auf flüssige Monomerenphasen angewendet werden, die auf andere Art und Weise erzeugt wurden und deren Gehalt an dem Monomeren < 90 Gew.-% beträgt.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so durchgeführt werden, dass man dem Lagertank im Verlauf der Lagerung immer wieder (am besten kontinuierlich) flüssige

20 Monomerenphase entnimmt und diese anschließend wieder in den Lagertank rückführt und auf diesem Weg der Entnahme und Rückführung wenigstens einer Trennoperation zur Abtrennung wenigstens einer Teilmenge von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat des Monomeren unterwirft und von der so gelagerten flüssigen Monomerenphase in den Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs

25 überführt. In diesem Fall führt der erfindungsgemäße Weg der zu transportierenden flüssigen Monomerenphase aus dem Lagerbehälter in den Tank über den Lagerbehälter. Selbstverständlich können auch alle (oder Teilmenge derselben) in dieser Schrift vorgestellten erfindungsgemäßen Varianten kombiniert angewendet werden.

30 Beispiel und Vergleichsbeispiel

a) Vergleichsbeispiel

Durch fraktionierende Kondensation des Produktgasgemischs einer heterogen katalysierten partiellen Propylenoxidation wurde wie in Beispiel 1 der WO 2004/035514 beschrieben eine Acrylsäure erzeugt, die 96,9 Gew.-% Acrylsäure enthielt und mit 0,018 Gew.-% MEHQ sowie 0,012 Gew.-% Phenothiazin und 0,0004 Gew.-% molekularem Sauerstoff polymerisationsinhibiert war. Sie wurde vom zweiten Fangboden der Kondensationskolonne oberhalb der Zufuhr des Produktgasgemischs in die Kondensationskolonne mit einer Temperatur von 100,6 °C und visuell frei von Feststoffen aus der

35

40 Kondensationskolonne entnommen. Dann wurde sie auf 25 °C abgekühlt und zwei Liter unter Luft in einem ein Innenvolumen von drei Liter aufweisenden Glaskolben

überführt. Anschließen wurde der Glaskolben verschlossen vier Monate bei 20 °C gelagert. Dann wurden 0,5 ml der gelagerten Acrylsäure als solche (immer noch visuell frei von Feststoffen) entnommen und unter Luftatmosphäre in eine 1,8 ml Glasampulle überführt. Anschließend wurde die Ampulle bei 120 °C im Umlufttrockenschrank drehend gelagert, um vollständige Durchmischung zu gewährleisten. Dann wurde die Zeit t bis zu vollständigen Polymerisation der Probe erfasst. t betrug 13 h 12 Minuten.

b) Beispiel

Es wurde wie im Vergleichsbeispiel verfahren. Bei der Entnahme aus dem Glaskolben wurde die gesamte gelagerte Acrylsäuremenge durch einen ACCUGAF AGF-51 Filterbeutel geführt. Nach beendeter Filtration wiesen die Innenwände des Filterbeutels einen klebrigen Belag aus Polyacrylsäure auf. 0,5 ml der filtrierten Acrylsäure wurden mit 20 °C und unter Luftatmosphäre in eine 1,8 ml Glasampulle überführt. Anschließend wurde die Ampulle bei 120 °C im Umlufttrockenschrank drehend gelagert, um vollständige Durchmischung zu gewährleisten. Dann wurde die Zeit t bis zur vollständigen Polymerisation der Probe erfasst. t betrug 20 h 25 Minuten.

Wie die beiden Versuche ausweisen, mindert die Entfernung von gelöst enthaltenem Polymerisat (gelöst enthaltener Polyacrylsäure) die Neigung der Acrylsäure zu unerwünschter radikalischer Polymerisation.

US Provisional Patent Application No. 60/896582, eingereicht am 23.03.07, ist eingefügt in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis.

Im Hinblick auf die obengenannten Lehren sind zahlreiche Änderungen und Abweichungen von der vorliegenden Erfindung möglich. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Erfindung, im Rahmen der beigefügten Ansprüche, anders als hierin spezifisch beschrieben, ausgeführt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren des Transports einer aus einem Lagerbehälter entnommenen flüssigen Monomerenphase, deren Gehalt an dem Monomeren ≥ 90 Gew.-% beträgt,
5 im Tank eines Tankwagens oder eines Tankschiffs, wobei das Monomere ein Monomeres aus der Gruppe bestehend aus Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester aus Acrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol sowie Ester aus Methacrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol ist, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Monomerenphase auf dem Weg aus dem Lagerbehälter in den Tank des Tankwagens
10 oder des Tankschiffs wenigstens einer Trennoperation zur Abtrennung wenigstens einer Teilmenge von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat des Monomeren unterworfen wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das von einer fluiden Phase einnehmbare Innenvolumen des Lagerbehälters 100 m^3 bis 10000 m^3 beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
20 der Lagerbehälter eine Vorrichtung aufweist, mit Hilfe derer eine Teilmenge der gelagerten flüssigen Monomerenphase entnommen, über einen Wärmeaustauscher geführt und anschließend in den Lagertank rückgeführt werden kann.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 flüssige Monomerenphase im Lagerbehälter unter einer molekularen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre gelagert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 flüssige Monomerenphase p-Methoxyphenol und/oder Phenothiazin gelöst enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Trennoperation das Filtrieren und/oder das Zentrifugieren ist.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Trennoperation eine Filtration ist, bei der das verwendete Filtermedium aus Polypropylen gefertigt ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
40 wenigstens eine Trennoperation eine Filtration ist, bei der das Filtermedium aus Edelstahl gefertigt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Trennoperation eine Filtration ist, bei der der Abscheidegrad des eingesetzten Filtriermediums für Partikel mit einem Teilchendurchmesser $\geq 30 \mu\text{m}$ wenigstens 90 % beträgt.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Trennoperation eine Filtration ist, bei der der Abscheidegrad des eingesetzten Filtriermediums für Partikel mit einem Teilchendurchmesser $\geq 10 \mu\text{m}$ wenigstens 90 % beträgt.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Trennoperation bei einer Temperatur von $\leq 50^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.
- 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das von einem fluiden Medium einnehmbare Innenvolumen des Tanks des Tankwagens oder Tankschiffs $\geq 5 \text{ m}^3$ beträgt.
- 20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Monomerenphase eine Reinacrylsäure ist, deren Acrylsäuregehalt $\geq 99 \text{ Gew.-%}$ beträgt.
- 25
14. Verfahren der radikalischen Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 transportierte flüssige Monomerenphase oder deren Gemisch mit von der transportierten flüssigen Monomerenphase verschiedenen wenigstens einfach ungesättigten Verbindungen einpolymerisiert wird.
- 30
15. Verfahren zum Befüllen des Tanks eines Tankwagens oder eines Tankschiffs mit einem Lagertank zu entnehmender flüssiger Monomerenphase, deren Gehalt an dem Monomeren $\geq 90 \text{ Gew.-%}$ beträgt, wobei das Monomere ein Monomeres aus der Gruppe bestehend aus Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester aus Acrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol sowie Ester aus Methacrylsäure und einem 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkohol ist, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Monomerenphase auf dem Weg aus dem Lagerbehälter in den Tank des Tankwagens oder des Tankschiffs wenigstens einer Trennoperation zur Abtrennung wenigstens einer Teilmenge von in der flüssigen Monomerenphase gelöst enthaltenem Polymerisat des Monomeren unterworfen wird.
- 35