

Wässrige Lösung, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Lösung, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, sowie, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

10

$\geq$ 50 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
$\geq$ 200 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
$\geq$ 3000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
$\leq$ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
$\leq$ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid (MSA), Maleinsäure (MAS) und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure,
$\leq$ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid (PSA), Phthalsäure (PAS) und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,
$\leq$ 50 Gew.ppm	Acrolein,
$\leq$ 50 Gew.ppm	Benzaldehyd,
$\leq$ 50 Gew.ppm	2-Furaldehyd, und

wenigstens 20 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations.

15

Außerdem betrifft vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung vorgenannter wässriger Lösungen sowie die Verwendung solcher wässrigen Lösungen zur Herstellung von (z.B. Wasser super absorbierenden) Polymerisaten.

20

Eine Carbonsäure ist in dieser Schrift eine Verbindung, die wenigstens eine Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$) aufweist.

Weist die Verbindung nur eine Carboxylgruppe auf, spricht man von einer Monocarbonsäure. Weist die Verbindung zwei oder mehr Carboxylgruppen auf, spricht man von einer Di- bzw. Polycarbonsäure.

25

Beispiele für Monocarbonsäuren sind die Acrylsäure, die Ameisensäure, die Essigsäure, die Propionsäure und die Benzoesäure. Beispiele für Dicarbonsäuren sind die Maleinsäure und die Phthalsäure.

Carbonsäuren werden den Brönstedsäuren zugerechnet. Reagiert eine Monocarbonsäure mit einer Brönstedbase, gibt die Carboxylgruppe ein Proton (H^+) an die Brönstedbase ab. Aus der Carboxylgruppe entsteht dabei eine Carboxylatgruppe ($-COO^-$) und aus der Carbonsäure ihre (die zu ihr) konjugierte Brönstedbase (das entsprechende Anion), die in dieser Schrift verkürzt als konjugierte Base bezeichnet wird.

Bei einer Di- bzw. Polycarbonsäure kann nur eine oder mehr als eine Carboxylgruppe ihr Proton an eine Brönstedbase abgeben. Die dabei entstehenden, voneinander verschiedenen, Anionen, sollen in dieser Schrift alle als konjugierte Basen (im Sinne von Brönsted) der Di- bzw. Polycarbonsäure betrachtet werden.

Acrylsäure ist eine bedeutende ethylenisch ungesättigte Verbindung, die sowohl als solche, in Form ihrer konjugierten Base, oder mit Alkoholen verestert eine ausgeprägte Neigung zu radikalischer Polymerisation aufweist und auf diese Weise zum Aufbau von Polymerisaten unterschiedlichster Art durch radikalische Polymerisation geeignet ist.

Unter anderem ist Acrylsäure durch eine heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation wenigstens einer C_3 -Vorläuferverbindung der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhältlich (vgl. z.B. WO 2009/133042). Der Begriff „ C_3 -Vorläuferverbindung der Acrylsäure“ fasst dabei insbesondere solche chemischen Verbindungen zusammen, die formal durch Reduktion von Acrylsäure erhältlich sind. Bekannte C_3 -Vorläufer von Acrylsäure sind z.B. Propan, Propen, Acrolein, Propionaldehyd, Propanol und Propionsäure. Der Begriff soll aber auch Vorläuferverbindungen der vorgenannten Verbindungen umfassen, wie z.B. Glycerin (von Glycerin ausgehend kann Acrylsäure beispielsweise durch heterogen katalysierte oxidative Dehydratisierung in der Gasphase erzeugt werden; vgl. z.B. EP-A 1710227, WO 06/114506 und WO 06/092272).

Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasen-Partialoxidation einer C_3 -Vorläuferverbindung erfolgender Parallel- und Folgereaktionen (beispielsweise erfolgt in geringem Umfang parallel zur Zielreaktion stets auch Vollverbrennung von Ausgangs-, Zwischen- und/oder Endprodukten zu CO_2 und H_2O) sowie aufgrund der im Rahmen der Partialoxidation mit zu verwendenden inerten Verdünnungsgase, wird bei der katalytischen Gasphasen-Partialoxidation keine reine Acrylsäure, sondern ein Reaktionsgasgemisch (ein Produktgasgemisch) erhalten, das im Wesentlichen Acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase, Nebenprodukte und Folgeprodukte enthält.

Zu den besonders charakteristischen von Acrylsäure verschiedenen Bestandteilen des Produktgasgemischs gehören niedermolekulare Aldehyde wie Acrolein, 2-Furaldehyd und Benzaldehyd, niedermolekulare aliphatische Carbonsäuren (= niedermolekulare Alkancarbonsäuren) wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, aromatische Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride wie Benzoesäure, Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid sowie olefinisch ungesättigte Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride wie Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid. Zu

den weiteren typischen Produktgasgemischbestandteilen gehört neben CO₂ insbesondere Wasser, das einerseits ein übliches Partialoxidaionsnebenprodukt und andererseits ein neben inerten Verdünnungsgasen wie z.B. CO, Edelgasen und/oder N₂ häufig mitverwendetes inertes Verdünnungsgas ist, das z.B. die Zündfähigkeit des Reaktionsgasgemischs mindert und einen Teil der Reaktionswärme aufzunehmen vermag. In entsprechender Weise ist CO₂ häufig nicht nur Partialoxidaionsnebenprodukt, sondern auch zusätzlich mitverwendetes inertes Verdünnungsgas.

Je nach ins Auge gefasster Verwendung der wie beschrieben partialoxidativ hergestellten Acrylsäure, wirken sich die vorstehend repräsentativ aufgeführten und von Acrylsäure verschiedenen Bestandteile des Produktgasgemischs in unterschiedlicher Weise und in unterschiedlichem Ausmaß nachteilig aus (vgl. WO 03/095411).

Bei der Herstellung von Estern der Acrylsäure wirkt sich insbesondere ein Beisein an von Acrylsäure verschiedenen Carbonsäuren (z.B. den niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren) und/oder deren Anhydriden nachteilig aus, da diese mit dem Veresterungsalkohol ebenfalls reagieren und auf diese Weise die angestrebte Ausbeute des Zielesters mindern. Darüber hinaus bilden die niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren geruchsintensive Stoffe, die bereits in niedrigen Konzentrationen zu erheblicher Belästigung führen können (z.B. bei der Erzeugung von Polymerisaten, in die sie nicht einpolymerisiert werden). Die niedermolekularen Aldehyde beeinträchtigen in der Regel das radikalische Polymerisationsverhalten der Acrylsäure, ihrer konjugierten Base sowie ihrer Ester, sei es, dass sie die Polymerisation verlangsamen oder gar inhibieren, sei es, dass sie die sich bei der Polymerisation einstellenden Molekulargewichte bzw. Polymerisatkettengängen mindern. Allerdings werden sie dabei in der Regel in das Polymerisat eingebaut.

Die aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Anhydride sind toxikologisch nicht völlig unbedenklich. Nachteilig ist auch, dass sie in durch radikalische Polymerisation erzeugte Polymerisate nicht einpolymerisiert werden. Andererseits vermögen sie mit Acrylsäure und deren konjugierter Base (in monomerer und in radikalisch polymerisierter Form) Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, weshalb sie aus deren Polymerisaten einerseits nur schwer zu entfernen sind, über längere Zeiträume von diesen Polymerisaten andererseits aber kontinuierlich an ihre Umgebung abgegeben werden können. So lange sie im Polymerisat verbleiben, können sie die Ursache von Verfärbungen desselben sein.

In ähnlicher Weise gelten vorstehende Ausführungen für die von Acrylsäure verschiedenen olefinisch ungesättigten Carbonsäuren. Deren Neigung zur radikalischen Polymerisation ist in der Regel weniger ausgeprägt als diejenige von Acrylsäure, weshalb sie bei entsprechenden radikalischen Polymerisationen in erhöhter Wahrscheinlichkeit nicht polymerisiert verbleibende Restmonomere bilden. Letztere sind aufgrund ihrer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung toxikologisch ebenfalls nicht völlig unbedenklich.

Wasserstoffbrückegebunden sind sie aus den erzeugten Polymerisaten ebenfalls schwer zu entfernen, können über längere Zeiträume aber dennoch langsam an die Umgebung abgegeben werden.

- 5 Wasser als Begleiter von Acrylsäure ist insofern nachteilig, als Wasser in Acrylsäure die unerwünschte Diacrylsäurebildung durch Michael-Addition von Acrylsäure an sich selbst beschleunigt, so dass sich bei der Lagerung von Wasser enthaltender Acrylsäure selbst während einer vergleichsweise kurzen Lagerdauer nennenswerte Mengen an Diacrylsäure ausbilden können. Die Neigung von Diacrylsäure zu radikalischer Polymerisation ist ebenfalls weniger ausgeprägt
10 als diejenige von Acrylsäure. Außerdem vermag sowohl einpolymerisierte als auch nicht einpolymerisierte Diacrylsäure bei thermischer Belastung wieder monomere Acrylsäure abzuspalten.

- Vor dem skizzierten Hintergrund wird deshalb traditionell so verfahren, dass aus dem Produktgasgemisch der Partialoxidation in der Regel eine Acrylsäure isoliert wird, deren Gehalt an Acrylsäure normalerweise wenigstens 96 Gew.-% beträgt und die im Wesentlichen alle im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Begleiter der Acrylsäure nur noch in vergleichsweise einheitlich gemindertem Umfang enthält.
15

- Dabei wird die Acrylsäure in der Regel zunächst aus dem Produktgasgemisch heraus bereits vergleichsweise selektiv in ein Absorptionsmittel aufgenommen, und daran anschließend von dem dabei resultierenden Absorbat, zum Beispiel über rektifikative oder über extraktive und rektifikative Trennverfahren, abgetrennt (vgl. z.B. DE-A 10 2009 027 401).
20

- Auf diese Weise wird eine Acrylsäure gewonnen, die nicht maßgeschneidert für einen bestimmten Verwendungszweck erzeugt worden ist, sondern, ohne besonders ausgeprägte Nachteile in Kauf nehmen zu müssen, unterschiedlichen Verwendungen zugeführt werden kann. Darüber hinaus kann sie durch zusätzliche kristallisative (vgl. z.B. EP-A 616998) und/oder rektifikative (vgl. z.B. DE-A 4335172) Maßnahmen weiter aufgereinigt und anschließend solchen Verwendungen zugeführt werden, bei denen an die Reinheit der Acrylsäure besonders hohe Ansprüche
25 gestellt werden.
30

- Der Preis für die vielseitige Verwendbarkeit der wie vorstehend beschrieben erhältlichen Acrylsäure ist jedoch das Erfordernis eines vergleichsweise hohen Trennaufwandes, mit dem z.B. auch eine weitgehende Abtrennung des im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Wassers einhergeht, obwohl zahlreiche Folgeverwendung der Acrylsäure in wässrigem Medium
35 erfolgen.

- Zu diesen Folgeverwendungen gehört auch die Herstellung von Polymerisaten, in denen wenigstens eine Teilmenge der einpolymerisierten Acrylsäure in mit Alkalibasen wie z.B. NaOH neutralisierter Form vorliegt (vgl. z.B. DE-A 102004004496).
40

Derartige Polymerisate weisen in der Regel ein ausgeprägtes Aufnahmevermögen für wässrige Flüssigkeiten auf und sind auch unter der Bezeichnung „Superabsorber“ bekannt (vgl. z.B. US 2010/0041549 sowie „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, Buchholz/Graham, Wiley-VCH, New York, 1998).

5

Die Herstellung von Superabsorbern umfasst üblicherweise eine radikalische Polymerisation aus einer wässrigen Lösung heraus, die Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, enthält. Darüber hinaus enthält die wässrige Lösung, bezogen auf die in
10 ihr enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base (das Acrylatanion), normalerweise wenigstens 20 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations. Letzteres geht üblicherweise auf wenigstens eine Alkalibase wie z.B. NaOH zurück, die wenigstens eine Teilmenge der in der wässrigen Lösung enthaltenen Acrylsäure neutralisiert und positiv geladene Gegenionen (Alkalimetallkationen) zu den dabei als konjugierte (Brönsted)Base entstehenden
15 Acrylatanionen zur Verfügung stellt.

Ursprünglich wurden Superabsorber im Wesentlichen ausschließlich in Hygieneartikeln wie Babywindeln und Inkontinenzprodukte eingesetzt. Vor diesem Hintergrund wurden an die zu ihrer Herstellung verwendete Acrylsäure besonders hohe Reinheitsanforderungen gestellt. Schließlich sollen die das wässrige Lösungen super absorbierende Polymerisat enthaltenden Hygieneartikel nicht nur toxikologisch unbedenklich sein, sondern auch keine unerwünschten Verfärbungen zeigen, geruchsneutral sein, sowie ein besonders hohes Absorptionsvermögen für wässrige Lösungen und ein ausgeprägtes Retentionsvermögen für die absorbierte wässrige Lösung aufweisen (letztere Eigenschaften werden durch lange Polymerisatketten begünstigt).
20 Acrylsäuren mit dementsprechender Reinheit können aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation beispielsweise nach der in der DE-A 102007055086 offenbarten Verfahrensweise erzeugt werden, die eine Kombination aus fraktionierender Kondensation und Kristallisation ist (vgl. auch DE-A 10221202 und WO 2010/003884 bzw. WO 2004/035514 sowie US 2008/0119626, US 2008/0161512 und WO 2006/008083).
25 Eine vergleichbare Vorgehensweise wird in der WO 2008/116840 empfohlen.

Inzwischen wurden für Superabsorber zahlreiche neue Anwendungsgebiete außerhalb des Hygienebereichs erschlossen.

35 Unter anderem findet Superabsorber in der Bauchemie eine Vielzahl von Anwendungen. Beispielsweise wird er in Mörteln als Verdicker und/oder Wasserspeicher eingesetzt. Des Weiteren werden Superabsorber heutzutage bereits in der Brandbekämpfung verwendet. So haben Feuerlöscher mit Superabsorber und Wasser als sogenannte Gel-Löscher den Vorteil, dass sie nur am Brandherd wirken und so keine Stromkabel und ähnliches beschädigen. Im Gartenbau wird
40 Superabsorber als Wasserspeicher für Pflanzen genutzt. Dabei gibt der Superabsorber in ihm absorbiertes Wasser über längere Zeiträume gleichmäßig an die Pflanze ab, so dass selbige lange Zeit ohne Bewässerung auskommen kann. In Kabelummantelungen findet sich vorteilhaft

eine Schicht aus Superabsorber, die dazu dient, das Kabel vor Feuchtigkeit zu schützen. Sobald durch die äußere Hülle Wasser dringt, quillt der Superabsorber unter Wasseraufnahme auf und verschließt die Eintrittsstelle. Auch wird Superabsorber im Überschwemmungsschutz eingesetzt. In diesem Fall kommen anstelle von reinen Sandsäcken Säcke zum Einsatz, die mit
 5 einem Gemisch aus Sand und Superabsorber befüllt sind.

Während bei der Verwendung von Superabsorber im Hygienebereich der beschriebene hohe Qualitätsanspruch im Wesentlichen das Maß aller Dinger ist, steht bei einer Verwendung von Superabsorber außerhalb des Hygienebereichs neben einer befriedigenden Qualität insbeson-
 10 dere auch der Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit im Vordergrund.

Eine für Verwendungszwecke außerhalb des Hygienebereichs noch befriedigende Qualität des Superabsorbers kann aber auch noch von einer Acrylsäure ausgehend erzielt werden, die den nachfolgenden repräsentativen Fingerabdruck von in ihr enthaltenen Verunreinigungen aufweist
 15 (die Mengenangaben sind auf die in der Acrylsäure enthaltene Acrylsäuremenge bezogen):

≥ 50 Gew.ppm	Propionsäure,
≥ 200 Gew.ppm	Ameisensäure,
≥ 3000 Gew.ppm	Essigsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Benzoessäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure, gerechnet als Maleinsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid und Phthalsäure, gerechnet als Phthalsäure,
≤ 50 Gew.ppm	Acrolein,
≤ 50 Gew.ppm	Benzaldehyd,
≤ 50 Gew.ppm	2-Furaldehyd, und
≥ 50 Gew.ppm	Wasser.

Dies rührt unter anderem daher, dass die niedermolekularen aliphatischen Carbonsäuren toxi-
 20 kologisch unbedenklich sind und bei den aufgezeigten Anwendungen eine weitgehende Geruchsfreiheit bereits ausreichend ist.

Des Weiteren sind für ein befriedigendes Absorptions-/Retentionsverhalten des Superabsorbers befriedigende Kettenlängen des relevanten Polymerisats ausreichend, weshalb in dem ange-
 25 strebten Verwendungsbereich außerhalb der Hygieneanwendungen leicht erhöhte Aldehydgehalte noch verträglich sind.

Die Abreicherung von Benzoessäure, Phthalsäure und Maleinsäure (bzw. deren Anhydriden) sollte bei der Gewinnung der Acrylsäure jedoch nach wie vor vergleichsweise konsequent erfol-
 gen, da diese bei den ins Auge gefassten Anwendungen jenseits des Hygienebereichs im Lauf

der Zeit gegebenenfalls aus dem Polymerisat heraus an die Umwelt abgegeben werden können.

Die Bedeutung erhöhter Wassergehalte wurde bereits diskutiert.

5

Eine aus dem Vorstehenden erwachsende Herstellung von dem entsprechendem Superabsorber umfasst somit eine radikalische Polymerisation aus einer wässrigen Lösung heraus, die Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, sowie, bezogen auf

10

die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≥ 50 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≥ 200 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
≥ 3000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Base, gerechnet als Phthalsäure,
≤ 50 Gew.ppm	Acrolein,
≤ 50 Gew.ppm	Benzaldehyd,
≤ 50 Gew.ppm	2-Furaldehyd, und

wenigstens 20 mol-% eines Alkalimetallkations enthält (selbstverständlich eignen sich solche wässrigen Lösungen u.a. auch zur Herstellung von niedermolekularen Polyacrylaten, die z.B. als Flockungsmittel (vgl. EP-A 372 706) oder als Dispergiermittel eingesetzt werden können).

15

Vorliegende Erfindung stellt solche wässrigen Lösungen sowie ein maßgeschneidertes und dadurch besonders wirtschaftliches Verfahren zu ihrem Erhalt zur Verfügung. Ein wesentliches Merkmal dieses Herstellverfahrens besteht darin, dass es im Vergleich zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik einen wesentlich geringeren Trennaufwand aufweist, da z.B. die Notwendigkeit einer weitgehenden Abtrennung des im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Wassers entfällt. Darüber hinaus erzeugt die erfindungsgemäße Verfahrensweise solche wässrigen Lösungen mit der Option ihrer unmittelbaren Weiterverwendung (d.h., als sogenannter „ready mix“).

20

25

Dem gegenüber vermögen die in der DE-A 10221203 empfohlenen Verfahrensweisen nicht zu befriedigen. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass mit den dort empfohlenen Verfahrensweisen zur Herstellung einer wässrigen, Acrylsäure teilneutralisiert enthaltenden, Lösung, aus der heraus die relevante radikalische Polymerisation erfolgen soll, keine befriedigende Trennung von Acrylsäure und den unerwünschten Nebenkomponenten Benzoesäure, Phthalsäure und Maleinsäure sowie deren Anhydriden erzielt wird.

Dies trifft sowohl auf die Verfahrensweise einer unmittelbaren Aufnahme der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der Partialoxidation heraus in eine wässrige Alkalibase hinein, als auch auf die Verfahrensweise einer zunächst kondensativen Überführung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch in die flüssige Phase mit nachfolgender Zugabe wenigstens einer Alkalibase zur die Acrylsäure enthaltenden flüssigen Phase zu.

Erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind in der Regel durch Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösungen erhältlich, die nachfolgende Verfahrensmaßnahmen umfassen:

- wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure wird als Bestandteil eines die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch eine (mit im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren beschickte) Partialoxidationszone hindurchgeführt und in selbiger durch eine heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation an (den) im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren mit dem molekularen Sauerstoff unter Erhalt eines CO₂, Wasser, das Zielprodukt Acrylsäure, die Nebenbestandteile Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Acrolein, Benzaldehyd, 2-Furaldehyd, Phthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure sowie wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Produktgasgemischs zu Acrylsäure partialoxidiert,
- das aus der Partialoxidationszone herausgeführte Produktgasgemisch, wahlweise nachdem seine Temperatur in einer Kühlzone durch direkte und/oder indirekte Kühlung verringert worden ist, wird durch eine Absorptionszone I hindurchgeführt, in der im Gleich- oder im Gegenstrom zum Produktgasgemisch ein Absorptionsmittel I geführt wird, das auf dem Weg des Produktgasgemischs durch die Absorptionszone I unter Ausbildung eines Absorbats I die Nebenbestandteile Benzoesäure, Phthalsäure und/oder deren Anhydrid sowie Maleinsäure und/oder deren Anhydrid aus dem Produktgasgemisch durch Absorption herauswäscht,
- das Absorbat I wird aus der Absorptionszone I ausgelassen und das aus der Absorptionszone I herausgeführte gewaschene Produktgasgemisch wird durch eine Kondensationszone I hindurchgeführt und auf dem Weg des gewaschenen Produktgasge-

5 mischs durch die Kondensationszone I aus dem gewaschenen Produktgasgemisch durch direkte und/oder indirekte Kühlung desselben eine wässrige Acrylsäurelösung, die auch von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd gelöst enthält, als Kondensat I mit der Maßga-
10 be auskondensiert, dass ein CO₂ und Wasser enthaltendes Restgasgemisch I verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas sowie Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd als Nebenbestandteile noch wenigstens 10% der im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge enthält,

10 - wenigstens eine Teilmenge an Kondensat I wird als Absorptionsmittel I in die Absorptionszone I geführt und eine dabei wahlweise verbleibende Restmenge an Kondensat I wird als wässriges Zwischenprodukt I aus der Kondensationszone I herausgeführt,

15 - das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wird durch eine Absorptionszone II hindurchgeführt, in der im Gleich- oder im Gegenstrom zum Restgasgemisch I als Absorptionsmittel II eine wässrige Alkalibase geführt wird, die auf dem Weg des Restgasgemischs I durch die Absorptionszone II unter Bildung einer wässrigen Alkaliacrylatlösung als Absorbat II neben Acrylsäure auch CO₂ sowie von
20 den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd aus dem Restgasgemisch I durch Absorption herauswäscht, wobei ein Restgasgemisch II verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas und einer Restmenge an Acrylsäure auch Wasser enthält,

25 - das Restgasgemisch II wird aus der Absorptionszone II herausgeführt und das Absorbat II wird der Absorptionszone II als wässriges Zwischenprodukt II entnommen,

30 - wird aus der Kondensationszone I kein wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raffinat II wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt,

35 - wird aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat II vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt sowie aus dem wässrigen
40 Zwischenprodukt I die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbi-

ges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat I vom gebildeten organischen Extrakt I abgetrennt, und das wässrige Raffinat II und das wässrige Raffinat I werden zur die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung vereinigt (zusammengeführt), aus der wahlweise CO₂ ausgegast wird,

oder

- das wässrige Zwischenprodukt II und das wässrige Zwischenprodukt I werden zu einem wässrigen Zwischenprodukt III vereinigt (zusammengeführt) und aus dem wässrigen Zwischenprodukt III, aus dem zuvor wahlweise CO₂ ausgegast wird, werden die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raffinat III wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt III abgetrennt.

Derartige Herstellverfahren bilden erfindungsgemäße Verfahren dieser Anmeldung.

Erfindungsgemäß vorteilhaft wird die Temperatur des die Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs aus der Partialoxidation kommend vorab seiner Zufuhr in die Absorptionszone I in einer Kühlzone durch direkte und/oder indirekte Kühlung verringert, während es die Kühlzone durchströmt.

Dies rührt daher, dass die Temperatur des die Gasphasen-Partialoxidation verlassenden Produktgasgemischs je nach angewandter Ausführungsform der Gasphasen-Partialoxidation in einem weiten Bereich variieren kann. Häufig beträgt die Temperatur des die Gasphasen-Partialoxidation verlassenden Produktgasgemischs 150 bis 350°C, vielfach 200 bis 320°C bzw. bis 300°C, oder 220 bis 300°C, manchmal bis zu 500°C.

Erfindungsgemäß günstige Temperaturen des die Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs betragen bei dessen Eintritt in die Absorptionszone I 90 bis 180°C, vorzugsweise 95 bis 170°C oder 100 bis 160°C und besonderes bevorzugt 100 bis 150°C oder 100 bis 130°C.

Erfolgt die Verringerung der Temperatur des Produktgasgemischs in der Kühlzone durch indirekte Kühlung, wird zu diesem Zweck normalerweise ein indirekter Wärmeaustauscher eingesetzt, der wenigstens einen Primärraum und wenigstens einen, von dem wenigstens einen Primärraum durch eine materielle Trennwand getrennten Sekundärraum aufweist. Der wenigstens eine Primärraum wird von einem fluiden Kälteträger durchströmt, während das zu kühlende Produktgasgemisch gleichzeitig den wenigstens einen Sekundärraum durchströmt. Die materielle Trennwand dient als Fläche zum Übertragen von Wärme aus dem wenigstens einen Sekundärraum heraus in den wenigstens einen Primärraum hinein. Als

indirekte Wärmeaustauscher kommen für die erfindungsgemäßen Zwecke z.B. Rohrbündelwärmeaustauscher oder Plattenwärmeaustauscher in Betracht, wie sie z.B. aus den Schriften DE-A 10313208, US 6382313 B2, DE-A 102007025869, DE-A 102007019597 und DE-A 102004061770 als Nach- bzw. Zwischenkühler bekannt sind. Als fluide Kälteträger kommen z.B. Wasser, Salzschnmelzen, ionische Flüssigkeiten und Öle sowie alle anderen in vorgenannten Schriften genannten Fluide in Betracht.

Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt eine Verringerung der Temperatur des Produktgasgemischs der Partialoxidation jedoch durch eine direkte Kühlung mit einer erfindungsgemäß geeigneten, vorzugsweise feinteilig versprühten Kühlflüssigkeit, die dabei teilweise verdampft. Als solche Kühlflüssigkeiten kommen z.B. vorgekühlte, vergleichsweise reine, Acrylsäuren oder deren Lösungen in Wasser in Betracht. Besonders vorteilhaft wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Direktkühlung des Produktgasgemischs jedoch aus der Absorptionszone I ausgelassenes Absorbat I verwenden.

Zum Zweck seiner eigenen indirekten Kühlung kann als eine solche Kühlflüssigkeit eingesetztes Absorbat I durch einen indirekten Wärmeaustauscher (hindurch)geführt werden. Diesbezüglich eignen sich alle gängigen indirekten Wärmeaustauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmeaustauscher, Plattenwärmeaustauscher und Luftkühler genannt. Geeignete Kühlmedien sind z.B. Luft beim entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Wärmeaustauschern. Eine solche indirekte Kühlung von als Kühlflüssigkeit eingesetztem Absorbat I ist beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch nicht unabdingbar.

Im Fall einer Direktkühlung des Produktgasgemischs handelt es sich bei der Kühlzone um einen Direktkühler (in der Fachliteratur auch als Quenchvorrichtung bezeichnet). Grundsätzlich kommen dabei als Direktkühler alle diesbezüglich im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen (z.B. Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt werden als solche Direktkühler Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet. Vorzugsweise strömen die versprühte Kühlflüssigkeit (z.B. das Absorbat I) und das zu kühlende Produktgasgemisch im Gleichstrom durch einen Sprühkühler. Insbesondere im letzteren Fall, und dies vor allem dann, wenn als (vorzugsweise versprühte) Kühlflüssigkeit Absorbat I eingesetzt wird, wird das abgekühlte Produktgasgemisch im Gemisch mit der Kühlflüssigkeit aus der Kühlzone heraus in die Absorptionszone I hineingeführt. Die Kühlwirkung resultiert im Fall einer Direktkühlung des Produktgasgemischs, insbesondere dann, wenn als Kühlflüssigkeit Absorbat I eingesetzt wird, vor allem aus einer Teilverdampfung der Kühlflüssigkeit während des Kühlvorgangs. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit, insbesondere wenn es sich um Absorbat I handelt, beträgt beim Eintritt in die Kühlzone (in den Direktkühler) erfindungsgemäß zweckmäßig 90° bis 120°C.

Insbesondere im Fall eines im Gleichstrom betriebenen Sprühkühlers (vgl. auch DE-A 10063161 und EP-A 1345881) bedarf der Direktkühler keiner Einbauten, um die Kontakt-
oberfläche zwischen den feinteilig versprühten Tröpfchen der Kühlflüssigkeit und dem zu
kühlenden Produktgasgemisch zu erhöhen. Selbstverständlich kann ein Direktkühler aber
solche Einbauten (z.B. Packungen, Füllkörperschüttungen und/oder Stoffaustauschböden
jedweder Art) enthalten. Weist der Direktkühler von den vorgenannten Einbauten auf, wird
man die Kühlflüssigkeit (z.B. das Absorbat I) und das Produktgasgemisch anwendungs-
technisch zweckmäßig im Gegenstrom durch den Direktkühler (durch die Kühlzone) führen.
Anwendungstechnisch vorteilhaft wird man einen gegen die Umgebung thermisch isolierten
(z.B. mit Mineralwolle) Direktkühler einsetzen.

Selbstverständlich wird beim erfindungsgemäßen Verfahren im Fall einer Direktkühlung des
Produktgasgemischs mit Absorbat I als Kühlflüssigkeit nicht die Gesamtmenge an aus der
Absorptionszone I herausgeführten (ausgelassenem) Absorbat I dem Direktkühler (der
Kühlzone) zugeführt, sondern nur eine Teilmenge an dem aus der Absorptionszone I her-
ausgeführten Absorbat I. Die Förderung des Absorbats I erfolgt dabei anwendungstechnisch
vorteilhaft mit einer Radialkreiselpumpe gemäß DE-A 10228859. Die andere, nicht zur Di-
rektkühlung in der Kühlzone verwendete, wesentlich kleinere Teilmenge an Absorbat I bildet
dann den Auslass für die im Absorbat I enthaltenen unerwünschten Absorptive wie z.B.
Benzoessäure, Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid sowie Maleinsäure und Maleinsäu-
reanhydrid.

Auch kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kühlzone eine Kombination aus indi-
rekter und direkter Kühlung angewendet werden, um die Temperatur des Acrylsäure enthal-
tenden Produktgasgemischs aus der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation
der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung zu verringern.

Das Absorptionsmittel I kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Absorptionszone I
grundsätzlich sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom zum die Absorptionszone I
durchströmenden (zum durch die Absorptionszone I (hindurch)geführten) Produktgasge-
misch geführt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Absorptionszone I der er-
findungsgemäßen Verfahrensweise im Normalfall eine theoretische Trennstufe ausreichend
ist, um die in der Absorptionszone I vom Absorptionsmittel I aus dem Produktgasgemisch
heraus zu absorbierenden Substanzen (die Absorptive) im gewünschten Umfang in das Ab-
sorptionsmittel I aufzunehmen.

Wie in der DE 10347664 und in der DE 1020070550086 meint der Begriff „theoretische
Trennstufe“ dabei (wie stets in dieser Schrift) diejenige Raumeinheit in der entsprechenden
Zone, die eine Anreicherung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht bewirkt.

Im Gleichstromfall ist die Absorptionszone I üblicherweise ein an trennwirksamen Einbauten
freier Raum, in welchem das Absorptionsmittel zu feinteiligen Tröpfchen versprüht geführt

wird. Ihre Ausgestaltung kann wie ein für die Kühlzone empfohlener Direktkühler ausgeführt sein.

Erfindungsgemäß vorteilhaft wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Absorptionszone I das Absorptionsmittel I im Gegenstrom zum durch die Absorptionszone I (hindurch)geführten Produktgasstrom geführt und die Anzahl der theoretischen Trennstufen anwendungstechnisch zweckmäßig durch in der Absorptionszone I angebrachte trennwirksame Einbauten auf Werte ≥ 1 eingestellt.

Wirtschaftlich vorteilhaft übersteigt die Anzahl der theoretischen Trennstufen in der Absorptionszone I fünf theoretische Trennstufen normalerweise nicht. In der Regel liegt sie im Bereich ≥ 1 bis ≤ 3 . Darüber hinaus wird man die Absorptionszone I in zweckmäßiger Weise „adiabat“, d.h., gegenüber der Umgebung thermisch isoliert betreiben.

Wie stets bei thermischen Trennverfahren, bei denen wenigstens zwei stoffliche Phasen zueinander im Gegenstrom geführt werden, verfolgen trennwirksame Einbauten in der Absorptionszone I den Zweck, die verfügbare Austauschfläche zwischen den zueinander im Gegenstrom geführten stofflichen Phasen, über die der angestrebte Trennwirkung bedingende Stoff- und Energieaustausch zwischen den stofflichen Phasen erfolgt, zu vergrößern. Als solche Einbauten kommen für die Absorptionszone I prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten trennwirksamen Einbauten in Betracht. Dazu zählen insbesondere Stoffaustauschböden, Packungen und/oder Füllkörperschüttungen. Unter den Stoffaustauschböden sind Glockenböden, Siebböden (z.B. Zwangssiebböden bzw. Regensiebböden (Dual-Flow-Böden)), Ventilböden (z.B. mit feststehendem Ventil oder als Ventiltellerböden) und/oder Thormann®-Böden zu nennen. Mögliche Füllkörperschüttungen sind solche aus Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten. Für die Absorptionszone I geeignete Packungen sind z.B. Packungen der Julius Montz GmbH in D-40705 Hilden, wie z.B. die Packung Montz-Pak B1-350, oder Packungen der Fa. Sulzer Chemtech in CH-4123 Allschwill (ehemals Fa. Kühni), wie z.B. die Packung Rombopak 9M.

Als Absorptionsmittel I (= Absorptionsflüssigkeit I) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren von der wässrigen Acrylsäurelösung verwendet, die beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone I aus dem in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch als Kondensat I erzeugt wird. Dieses kann auf seinem Weg aus der Kondensationszone I heraus und in die Absorptionszone I hinein zusätzlich abgekühlt (z.B. durch indirekten Wärmeaustausch) werden.

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das Absorptionsmittel I beim erfindungsgemäßen Verfahren der Absorptionszone I mit einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 65°C zugeführt.

- In der Regel enthält das wässrige Kondensat I zu wenigstens 20 Gew.-% (seines Gewichtes) Acrylsäure. Vorzugsweise enthält das wässrige Kondensat I zu wenigstens 30 bzw. zu wenigstens 40 Gew.-% Acrylsäure. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt enthält das wässrige Kondensat I zu wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure. Normalerweise wird das wässrige Kondensat I beim erfindungsgemäßen Verfahren Acrylsäure jedoch zu nicht mehr als 95 Gew.-%, meist zu nicht mehr als 90 Gew.-% (seines Gewichtes) enthalten. Mit ganz besonderem Vorteil beträgt der Gehalt des wässrigen Kondensats I an Acrylsäure 50 bis 80 Gew.-% bzw. 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Kondensats I.
- 5 Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Kondensationszone I keine oder nur eine geringe Teilmenge an Kondensat I als wässriges Zwischenprodukt I entnommen, so gehen mit dieser Maßnahme beim erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise erhöhte Acrylsäuregehalte des wässrigen Kondensats I einher.
- 10 Die Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischs zum Zweck der Erzeugung einer wässrigen Acrylsäurelösung als Kondensat I kann prinzipiell sowohl durch indirekte als auch durch direkte Kühlung erfolgen. Selbstverständlich können eine indirekte und eine direkte Kühlung zum vorgenannten Zweck auch kombiniert zur Anwendung gebracht werden. Eine indirekte Kühlung kann wie in der Kühlzone mittels entsprechender
- 15 indirekter Wärmeaustauscher (Kondensatoren, z.B. Oberflächenkondensatoren) durchgeführt werden, in denen das abzukühlende Gasgemisch mit dem als Kühlmittel eingesetzten Kälteüberträger nicht in Berührung kommt (z.B. sind die für die Kühlzone empfohlenen indirekten Wärmeaustauscher anwendbar).
- 20 Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt die Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischs in der Kondensationszone I jedoch durch direkte Kühlung (z.B. unter Anwendung von reiner Acrylsäure oder deren wässriger Lösung als Kühlflüssigkeit).
- 25 Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß vorteilhaft von in der Kondensationszone I gebildetem Kondensat I eine Teilmenge aus der Kondensationszone I entnommen. Diese wird zum Zweck ihrer Abkühlung durch einen indirekten Wärmeaustauscher geführt und nach erfolgter Abkühlung als flüssiges Kühlmittel in die Kondensationszone I rückgeführt und in selbiger mit dem abzukühlenden, in der Absorptionszone I gewaschenen, Produktgasgemisch in unmittelbaren Kontakt gebracht.
- 30 Die Differenz zwischen derjenigen Temperatur, mit der der als Kühlflüssigkeit eingesetzte Anteil an Kondensat I der Kondensationszone I entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der er nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Kondensationszone I rückgeführt wird, wird anwendungstechnisch zweckmäßig 10 bis 30°C, häufig
- 35 15 bis 25°C betragen.
- 40

Zum Zweck der Direktkühlung kann die Kühlflüssigkeit in der Kondensationszone I, z.B. zu feinteiligen Tröpfchen versprüht, zum abzukühlenden Gasgemisch sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom geführt werden. In der Regel wird die Kondensationszone I in diesem Fall keine Einbauten aufweisen, um die Austauschfläche zwischen Kühlflüssigkeit und zu kühlendem Gasgemisch zu vergrößern (in einfacher Weise kann die Kondensationszone I in diesem Fall z.B. als leere kreiszylindrische Kolonne (oder als ein solcher Kolonnenabschnitt) ausgestaltet sein, deren Länge wesentlich größer als ihr Querschnitt ist.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird man die Kondensationszone I jedoch mit Einbauten ausstatten, die üblicherweise als trennwirksame Einbauten zur Erhöhung der Trennwirksamkeit bei thermischen Trennverfahren verwendet werden. Als solche kommen insbesondere alle diejenigen in Betracht, die in dieser Schrift auch für die Absorptionszone I als geeignet empfohlen werden. Kühlflüssigkeit (in der Regel unversprüht) und zu kühlendes Gasgemisch werden dabei anwendungstechnisch zweckmäßig im Gegenstrom zueinander durch die Einbauten geführt (vorzugsweise (wie stets beim erfindungsgemäßen Verfahren) wird die Kühlflüssigkeit dabei mittels einer Radialkreiselpumpe gemäß der DE-A 10228859 gefördert). Da der Anteil an Kondensat I, der dabei in der Kondensationszone I als Kühlflüssigkeit zum Einsatz kommt, über die Kondensationszone I und durch den kühlenden Wärmeaustauscher hindurch im Kreis gefahren wird, ist die bei dieser Betriebsweise in der Kondensationszone I resultierende Trennwirkung in natürlicher Weise auf Werte von ≤ 1 theoretischen Trennstufe beschränkt. Normalerweise wird man daher beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone I z.B. nicht mehr als sechs Stoffaustauschböden, meist 1 bis 3 Stoffaustauschböden (bzw. dem entsprechende Mengen an Packungen und/oder Füllkörperschüttungen) als „trennwirksame“ Einbauten einsetzen. Als solche Stoffaustauschböden kommen für diesen Zweck insbesondere Glockenböden, Siebböden (z.B. Zwangssiebböden bzw. Regensiebböden (Dual-Flow-Böden)), Ventilböden (z.B. mit feststehendem Ventil oder als Ventiltellerböden) und/oder Thormann®-Böden in Betracht.

Das in der Kondensationszone I beim Erzeugen der wässrigen Acrylsäurelösung (des Kondensats I, des Absorptionsmittels I) gasförmig verbleibende Restgasgemisch I soll beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens noch 10% der im als Ergebnis der Partialoxidation gebildeten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge (Vergleichsgrundlage sind dabei die Stärke (kg/h) des im Produktgasgemischstrom enthaltenen Acrylsäurestroms sowie die Stärke (kg/h) des im Strom des Restgasgemischs I enthaltenen Acrylsäurestroms) aufweisen. Bevorzugt wird das Restgasgemisch I beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens noch 15%, oder wenigstens noch 20%, und besonders bevorzugt wenigstens noch 25%, oder wenigstens noch 30% der im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Acrylsäuremenge enthalten. In Grenzfällen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann die im Restgasgemisch I enthaltene Menge an Acrylsäure noch bis zu 99,8% oder bis zu 99,5% der im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Acrylsäuremenge betragen. Hohe Acrylsäuregehalte im Restgasgemisch I resultieren beim erfindungsgemäßen

Verfahren in der Regel dann, wenn aus der Kondensationszone I nur wenig oder kein wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt wird.

Werden beim erfindungsgemäßen Verfahren, bezogen auf die im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltene Acrylsäuremenge, vergleichsweise geringe Mengen an Acrylsäure im Restgasgemisch I angestrebt, ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, der erfindungsgemäß in der Kondensationszone I durch entsprechende Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischstroms bewirkten Kondensation einer wässrigen Acrylsäurelösung zusätzlich eine Absorption von im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischstrom enthaltener Acrylsäure in Wasser als Absorptionsmittel zu überlagern. In diesem Fall stellt die in der Kondensationszone I als „Kondensat I“ erzeugte wässrige Acrylsäurelösung ein Gemisch aus einem „Kondensat“ und einem „Absorbat in Wasser“ dar. Selbstredend kann vorstehende Zusatzabsorption von Acrylsäure in Wasser einer zum Zweck der angestrebten Kondensation in der Kondensationszone I angewandten indirekten und/oder direkten Kühlung überlagert werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird man ein in die Kondensationszone I zugeführtes Absorptionsmittel Wasser in der Kondensationszone I im Gegenstrom zum in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch führen. Eine Gleichstromführung ist jedoch ebenfalls möglich (zweckmäßig mit zu feinteiligen Tröpfchen versprühtem Wasser). Anwendungstechnisch vorteilhaft wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone I eine Zusatzabsorption von Acrylsäure in Wasser dann überlagern, wenn die Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischs in der Kondensationszone I als Direktkühlung ausgeführt ist. Dies insbesondere dann, wenn als Kühlflüssigkeit eine über einen indirekten Wärmeaustauscher und über die Kondensationszone I im Kreis geführte Teilmenge an Kondensat I eingesetzt wird. In zweckmäßiger Weise werden die Kühlflüssigkeit und das Absorptionsmittel Wasser in den vorgenannten Fällen im Gleichstrom durch die Kondensationszone I geführt. Erfindungsgemäß vorteilhaft bewegt sich dieser im Gegenstrom zum durch die Kondensationszone I (hindurch)geführten Strom an in der Absorptionszone I gewaschenem Produktgasgemisch.

Neben Acrylsäure und Wasser enthält das wässrige Kondensat I normalerweise auch von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd gelöst. Das in der Kondensationszone I CO_2 und Wasser enthaltend (gasförmig) verbleibende Restgasgemisch I, enthält neben den noch wenigstens 10% der im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge und dem wenigstens einen von CO_2 und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas normalerweise noch Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd.

Der Anteil des in der Kondensationszone I erzeugten Kondensats I, der weder als Absorptionsmittel I der Absorptionszone I zugeführt, noch als Kühlflüssigkeit für eine Direktkühlung in der Kondensationszone I eingesetzt wird, wird als wässriges Zwischenprodukt I aus der Kondensationszone I herausgeführt. Seine Temperatur beträgt häufig 50 bis 70°C.

Da es sich bei der im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise in der Absorptionszone I durchgeführten Absorption im Wesentlichen um eine physikalische Absorption handelt (d.h., einen erhöhten Siedepunkt aufweisende Absorptive wie z.B. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Benzoesäure werden normalerweise bevorzugt absorbiert), wirkt sich der Acrylsäuregehalt des Absorptionsmittels I auf die in der Absorptionszone I erfindungsgemäß angestrebte Wäsche vorteilhaft aus. Mit zunehmendem Acrylsäuregehalt des Absorptionsmittels I geht beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Absorptionszone I in der Regel eine erhöhte Trennwirkung betreffend die angestrebte Abtrennung von Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und Benzoesäure vom Zielprodukt Acrylsäure einher.

Die Option, beim erfindungsgemäßen Verfahren neben der zwingenden Erzeugung von wässrigem Zwischenprodukt II aus der Kondensationszone I wahlweise auch wässriges Zwischenprodukt I herauszuführen, bildet ein besonders vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen Verfahrensweise. Dies insbesondere deshalb, weil die Aufteilung des im Produktgasgemischstrom der Partialoxidation enthaltenen Acrylsäurestroms (die Aufteilung der im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Menge an Acrylsäure) auf die beiden Ströme an wässrigem Zwischenprodukt II und wässrigem Zwischenprodukt I (auf das wässrige Zwischenprodukt II und das wässrige Zwischenprodukt I) beim erfindungsgemäßen Verfahren vergleichsweise variabel gestaltet werden kann.

Dies ist insofern vorteilhaft, als es durch späteres Zusammenführen von wässrigem Zwischenprodukt I und wässrigem Zwischenprodukt II (vorab oder nach einer erfindungsgemäßen Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel) die Möglichkeit eröffnet, ohne wesentliche Änderung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise sowie mit ein und derselben apparativen Vorrichtung als sogenannter „ready mix“ (als der ins Auge gefassten (Folge)Verwendung unmittelbar zuführbares wässriges Gemisch) eine wenigstens teilneutralisierte, Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende, wässrige Zielproduktlösung herzustellen, deren Neutralisationsgrad, ihrer gegebenenfalls unmittelbar nachfolgenden Verwendung jeweils zweckgerecht angepasst, in einem breiten Bereich variieren kann. Auch kann der Wassergehalt der wässrigen Zielproduktlösung dadurch auf einfache Weise anwendungsgerecht eingestellt werden.

Selbstverständlich können den wässrigen Zwischenprodukten I, II und III vorab ihrer erfindungsgemäßen Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel Wasser und/oder wässrige Alkalilösung (wässrige Alkalibase) zugesetzt werden, um den Wassergehalt und/oder Neutralisationsgrad des nach der jeweiligen Extraktion abgetrennten Raffinats zusätzlich zu justieren.

Häufig wird das molare Mengenverhältnis $M (= G_I / G_{II})$ von im wässrigen Zwischenprodukt I enthaltener molarer Gesamtmenge G_I an Acrylsäure und deren konjugierter Base zu im

- 5 wässrigen Zwischenprodukt II enthaltener molarer Gesamtmenge GII an Acrylsäure und deren konjugierter Base (Vergleichsgrundlage sind dabei die Stärken (mol/h) des im jeweiligen wässrigen Zwischenproduktstrom enthaltenen molaren Gesamtstroms an Acrylsäure und ihrer konjugierten Base) beim erfindungsgemäßen Verfahren ≥ 0 bis 6:1 bzw. 1:6 bis 6:1, oder ≥ 0 bis 5:1 bzw. 1:5 bis 5:1, vorteilhaft ≥ 0 bis 4:1 bzw. 1:4 bis 4:1, oder ≥ 0 bis 3:1 bzw. 1:3 bis 3:1 betragen. Erfindungsgemäß besonders günstige Verhältnisse M sind auch die Verhältnisse 2:1 bis 5:1 oder 2:1 bis 4:1. Wahlweise kann das Mengenverhältnis M aber auch ≥ 0 bis 2:1 bzw. 1:2 bis 2:1 oder auch 1:1 betragen.
- 10 Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone I der Kondensation eine Absorption mit Wasser überlagert, ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn im Fall einer Kondensation durch Direktkühlung mit einer Kühlflüssigkeit (z.B. abgekühltem Kondensat I) die Temperatur des der Kondensationszone I zugeführten Absorptionsmittels Wasser und die Temperatur der der Kondensationszone I zugeführten Kühlflüssigkeit nicht wesentlich
- 15 voneinander abweichen. Häufig wird das Absorptionsmittel Wasser der Kondensationszone I mit einer Temperatur im Bereich von 1 bis 40°C, oder von 5 bis 35°C, oder 10 bis 30°C, vorzugsweise von 15 bis 25°C zugeführt.
- 20 Grundsätzlich können, wie stets in dieser Schrift, für den Fall einer in einer Verfahrenszone einander überlagerten Anwendung einer Direktkühlung und einer Absorption, die entsprechende Kühlflüssigkeit und das Absorptionsmittel der entsprechenden Verfahrenszone auch als vorab zusammengeführtes Flüssigkeitsgemisch zugeführt werden.
- 25 Die Zusammenführung kann dabei vorab des indirekten Wärmeaustauschers erfolgen, in welchem die Kühlflüssigkeit gekühlt wird. In diesem Fall durchströmt die Kühlflüssigkeit im Gemisch mit dem Absorptionsmittel den Wärmeaustauscher.
- 30 Im Übrigen ist die Stärke eines der Kondensationszone I als Absorptionsmittel zugeführten Wasserstroms (kg/h) beim erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise kleiner als die Stärke des der Kondensationszone I zum Zweck der Direktkühlung simultan zugeführten Stroms (kg/h) an Kühlflüssigkeit (z.B. gekühltem Kondensat I). In der Regel beträgt die Stärke des Wasserstroms weniger als 50%, häufig weniger als 40%, meist weniger als 30% oder weniger als 20% der Stärke des zugeführten Kühlflüssigkeitsstroms (z.B. des Stroms an gekühltem Kondensat I). In der Regel liegt der vorgenannte Prozentsatz jedoch bei Werten
- 35 $\geq 1\%$, häufig bei Werten $\geq 5\%$.
- Selbstverständlich kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone I auf die Überlagerung einer Absorption in Wasser auch verzichtet werden.
- 40 Der Wassergehalt erfindungsgemäßer, Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltender wässriger Lösungen (wässriger Zielproduktlösungen) kann, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen wässrigen Lösung, z.B. 15 bis 85 Gew.-%, oder 30 bis 80 Gew.-%, oder 40 bis 70

Gew.-%, oder vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% bzw. 55 bis 60 Gew.-% betragen. Erfindungsgemäß bevorzugt liegt der vorgenannte Wassergehalt bei ≤ 65 Gew.-%, besonders bevorzugt bei ≤ 60 Gew.-%.

5 Als Absorptionsmittel II wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine wässrige Alkalibase verwendet. Unter dem Begriff „wässrige Alkalibase“ subsumieren in dieser Schrift wässrige
10 Lösungen, die wenigstens ein Alkalisalz aus der Gruppe bestehend aus den Alkalioxiden, den Alkalihydroxiden, den Alkalicarbonaten, den Alkalihydrogencarbonaten sowie den Hydraten der vorgenannten Salze gelöst enthalten. Der Begriff der „wässrigen Alkalibase“ soll in dieser Schrift darüber hinaus aber auch wässrige Suspensionen der vorgenannten Alkali-
15 salze beinhalten, in denen wenigstens eines der vorgenannten Salze als feinteiliger Feststoff vorliegt. Die Herstellung von wässriger Alkalibase kann z.B. in einfacher Weise dadurch erfolgen, dass das wenigstens eine Alkalisalz in Wasser, oder in einem Gemisch aus Wasser und wässrigem Kondensat II, oder nur in wässrigem Kondensat II gelöst wird. D.h., erfindungsgemäß vorteilhaft enthält die wässrige Alkalibase auch wässriges Kondensat II.

Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem wenigstens einen Alkalisalz um ein Salz des Lithiums (z.B. Li_2O , LiOH , LiHCO_3 , Li_2CO_3), um ein Salz des Natriums (z.B. Na_2O , NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3) und/oder um ein Salz des Kaliums (z.B. K_2O , KOH , KHCO_3 ,
20 K_2CO_3) und/oder um ein Hydrat dieser Salze. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt handelt es sich bei dem wenigstens einen Alkalisalz um ein Salz des Kaliums und/oder um ein Salz des Natriums. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem wenigstens einen Alkalisalz um ein Salz des Natriums. Unter den Kaliumsalzen ist KOH und unter den Natriumsalzen ist NaOH bevorzugt. D.h., mit besonderem Vorteil wird beim erfindungsgemäßen
25 Verfahren eine wässrige Lösung von KOH und/oder eine wässrige Lösung von NaOH als Absorptionsmittel II verwendet (K^+ bildet in erfindungsgemäß vorteilhafter Weise einen pflanzlichen Nährstoff; NaOH ist besonders preisgünstig).

30 Den Gehalt des wässrigen Absorptionsmittels II an dem wenigstens einen Alkalisalz wird man bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise unter anderem am angestrebten Wassergehalt der wässrigen Zielproduktlösung ausrichten.

Er kann, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Absorptionsmittels II (insbesondere im Fall einer wässrigen Lösung von NaOH und/oder KOH), z.B. ≥ 10 Gew.-%, oder ≥ 20 Gew.-%, oder ≥ 30 Gew.-%, oder ≥ 40 Gew.-% betragen. In der Regel wird der vorgenannte Alkalisalzgehalt 60 Gew.-% (häufig 50 Gew.-%) nicht übersteigen. Im Fall einer wässrigen Lösung von NaOH und/oder KOH als Absorptionsmittel II beträgt deren Gehalt an NaOH und/oder KOH beim erfindungsgemäßen Verfahren häufig 20 bis 40 Gew.-% oder 20 bis 30 Gew.-%.

40 Das in der wässrigen Alkalibase gelöste wenigstens eine Alkalisalz kann beim erfindungsgemäßen Verfahren Reinheiten $\geq 99,9$ Gew.-%, oder $\geq 99,99$ Gew.-% aufweisen. Geringere

Reinheitsgrade sind für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch verwendbar. Beispielsweise kann zur Zubereitung einer als Absorptionsmittel II eingesetzten wässrigen NaOH-Lösung Natriumhydroxid in Wasser gelöst werden, das, bezogen auf sein Gewicht, bis zu 5 Gew.-% NaCl enthält. Auch kann die wässrige Alkalibase (wahlweise zusätzlich zu gegebenenfalls enthaltenem NaCl) geringfügige Gehalte an Eisensalzen aufweisen, wie sie die US 2008/0119626 empfiehlt. Ferner kann die wässrige Alkalibase (wahlweise zusätzlich zu gegebenenfalls enthaltenem NaCl und/oder Eisensalz) in geringen Mengen Salze von mehrwertigen Kationen (beispielsweise zweiwertige, dreiwertige und/oder vierwertige Kationen) enthalten, die gemäß der Lehre der WO 2008/009599 sowie der US-A 5115011 bei der Herstellung von wässrige Lösungen super absorbierendem Polymerisat als Innenvernetzer wirken können. Als solche mehrwertigen Kationen kommen insbesondere Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} in Betracht. Hinsichtlich möglicher Gegenionen und Einsatzmengen wird auf die WO 2008/009599 verwiesen.

Die Temperatur, mit der eine wässrige Alkalibase beim erfindungsgemäßen Verfahren der Absorptionszone II als Absorptionsmittel II zugeführt wird, kann z.B. 0 bis 60°C, oder 5 bis 60°C, oder 10 bis 50°C, oder 15 bis 40°C, oder 15 bis 30°C betragen. Der Bereich niedrigerer Temperaturen ist erfindungsgemäß bevorzugt. D.h., häufig werden wässrige Alkalibasen der Absorptionszone II mit einer Temperatur im Bereich von 0 bis 45°C, oder von 5 bis 40°C, oder von 10 bis 35°C bzw. 15 bis 30°C zugeführt.

Das Absorptionsmittel II und das aus der Kondensationszone I heraus- und durch die Absorptionszone II (hindurch)geführte Restgasgemisch I können innerhalb der Absorptionszone II sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom zueinander geführt werden. Die Ausgestaltung der Absorptionszone II kann im einfachsten Fall diejenige eines für die Kühlzone empfohlenen Direktkühlers sein (vgl. auch DE-A 10220494, insbesondere Spalte 4).

Im Fall einer Gleichstromführung wird die Absorptionszone II normalerweise keine trennwirksamen Einbauten aufweisen. Darüber hinaus wird das Absorptionsmittel II (die wässrige Alkalibase) im Fall der Gleichstromführung der Absorptionszone II vorteilhaft in Form feinteiliger Tröpfchen (z.B. zu feinteiligen Tröpfchen versprüht) zugeführt.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Absorptionszone II das Absorptionsmittel II im Gegenstrom zum durch die Absorptionszone II hindurchgeführten Restgasgemisch I geführt. Anwendungstechnisch zweckmäßig weist die Absorptionszone II im Fall einer solchen Gegenstromführung trennwirksame Einbauten auf. Als solche trennwirksamen Einbauten kommen für die Absorptionszone II alle diejenigen in Betracht, die in dieser Schrift für die Absorptionszone I als geeignet aufgeführt sind. Ferner wird im Gegenstrombetrieb das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II üblicherweise als zusammenhängende Phase zugeführt (nicht versprüht).

Der pH-Wert der wässrigen Alkalibase (des Absorptionsmittels II) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren (bezogen auf eine Messung bei 25°C und 1 atm (1,01 bar) mit einer als Einstabmesskette ausgeführten Glaselektrode) in der Regel wenigstens 8, vorzugsweise wenigstens 10, besonders bevorzugt wenigstens 12 und ganz besonders bevorzugt wenigstens 14 betragen (eine Lösung von 50 g Natriumcarbonat in einem Liter Wasser weist einen pH-Wert von etwa 11,5 auf; der pH-Wert einer einmolaren wässrigen Natronlauge beträgt etwa 14).

Normalerweise wird das molare Mengenverhältnis $MV (= G_{MI} / G_{MII})$ der im Absorptionsmittel II (in der wässrigen Alkalibase) enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MI} an Alkalimetallkationen zur im gewaschenen Produktgasgemisch (das aus der Absorptionszone I in die Kondensationszone I geführt wird) enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MII} an Acrylsäure (Vergleichsgrundlage sind dabei die Stärken (mol/h) des im Strom des Absorptionsmittels II enthaltenen Gesamtstroms an Alkalimetallkationen und des im Strom des gewaschenen Produktgasgemischs enthaltenen Acrylsäurestroms) beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 20 : 100, oder wenigstens 30 : 100, vorzugsweise wenigstens 40 : 100 oder wenigstens 50 : 100, besonders bevorzugt wenigstens 60 : 100 oder wenigstens 70 : 100 betragen. Es kann aber auch wenigstens 80 : 100, oder wenigstens 90 : 100, oder wenigstens 100 : 100 betragen. In der Regel wird MV beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht oberhalb von 200 : 100 oder nicht oberhalb von 150 : 100, häufig nicht oberhalb von 140 : 100 bzw. nicht oberhalb von 130 : 100, oder nicht oberhalb von 110 : 100 liegen. D.h., Mengenverhältnisse MV im Bereich von 100 bis 110 : 100, oder im Bereich von 105 bis 110 : 100 sind beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht unüblich. Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Mengenverhältnis MV 50 bis 95 : 100, besonders vorteilhaft 60 bis 90 : 100, ganz besonders vorteilhaft 60 bis 80 : 100, oder 60 bis 85 : 100, oder 60 bis 75 : 100, oder 65 bis 75 : 100 betragen.

Um in der Absorptionszone II die in Abhängigkeit vom beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählten Verhältnis M im Restgasgemisch I enthaltene Acrylsäure aus dem Restgasgemisch I im Wesentlichen vollständig herauszuwaschen, ist es anwendungstechnisch zweckmäßig, wenn das molare Verhältnis $MV^* (= G_{MI} / G_{MII}^*)$ der im Absorptionsmittel II (in der wässrigen Alkalibase) enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MI} an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MII}^* an Acrylsäure (Vergleichsgrundlage sind dabei die Stärken (mol/h) des im Strom des Absorptionsmittels II enthaltenen Gesamtstroms an Alkalimetallkationen und des im Strom des Restgasgemischs I enthaltenen Acrylsäurestroms) beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 50 : 100 oder wenigstens 60 : 100, vorzugsweise wenigstens 70 : 100 oder wenigstens 80 : 100, und besonders bevorzugt wenigstens 90 : 100 oder wenigstens 100 : 100 beträgt.

Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Ausbildung des Absorbats II in der Absorptionszone II im Fall von Mengenverhältnissen MV^* von wenigstens 100 : 100 beim

erfindungsgemäßen Verfahren mit zunehmendem Verhältnis MV^* zunehmend (im Wesentlichen) als eine Chemisorption der Acrylsäure aus dem Restgasgemisch I heraus erfolgt. Chemisorptionen sind generell durch besonders große Absorptionskoeffizienten gekennzeichnet. Daraus resultiert, dass bei Mengenverhältnissen $MV^* \geq 100 : 100$ in der Absorptionszone II normalerweise eine theoretische Trennstufe ausreichend ist, um die in der Absorptionszone II vom Absorptionsmittel II aus dem Restgasgemisch I heraus aufzunehmende Acrylsäure im Wesentlichen quantitativ aufzunehmen.

Im Fall von Mengenverhältnissen $MV^* < 100 : 100$ erfolgt die Aufnahme der Acrylsäure aus dem Restgasgemisch I heraus in das Absorptionsmittel II hinein als Überlagerung einer Chemisorption (chemische Absorption) und einer Physisorption (physikalische Absorption), in der das Gewicht der Letzteren mit abnehmendem MV^* wächst.

Mit abnehmendem MV^* weist die Absorptionszone II daher anwendungstechnisch zweckmäßig mehr als eine theoretische Trennstufe auf. In der Regel beträgt die Anzahl der theoretischen Trennstufen in der Absorptionszone II nicht mehr als fünf und häufig liegt sie bei Werten ≤ 3 . D.h., in der Regel ist in der Absorptionszone II der Einsatz von 1 bis 6, häufig von 1 bis 3 Stoffaustauschböden (oder eine dem entsprechende Beschickung mit Packungen bzw. Füllkörpern) ausreichend, um die erfindungsgemäß angestrebte Trennwirkung zu bewirken.

Häufig angewandte Mengenverhältnisse MV^* betragen beim erfindungsgemäßen Verfahren 90 : 100 bis 110 : 100. Aus Gründen einer möglichst weitgehenden Abtrennung der Acrylsäure aus dem Restgasgemisch I sind oberhalb von 110 : 100 liegende Mengenverhältnisse MV eigentlich nicht erforderlich. Insbesondere dann, wenn beim erfindungsgemäßen Verfahren Mengenverhältnisse M angewendet werden, die $\geq 1:1$, oder $\geq 2:1$, oder $\geq 3:1$ sind, kann ein Mengenverhältnis MV^* von bis zu 110 : 100 für den in der wässrigen Zielproduktlösung (im wässrigen Zwischenprodukt III bzw. im Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II) gewünschten Neutralisationsgrad jedoch nicht mehr ausreichend sein. Selbstverständlich können in diesen Fällen beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Mengenverhältnisse MV^* zur Anwendung kommen, die $\geq 120 : 100$, oder $\geq 130 : 100$, oder $\geq 140 : 100$, oder $\geq 150 : 100$, oder $\geq 200 : 100$, oder $\geq 250 : 100$, oder $\geq 300 : 100$, oder $\geq 400 : 100$ betragen. In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das Mengenverhältnis MV^* das Verhältnis 1000 : 100, oder 800 : 100, oder 600 : 100 nicht überschreiten. Enthält das Restgasgemisch I neben Acrylsäure nennenswerte molare Mengen an CO_2 , wird letzteres (H_2CO_3 ist eine wesentlich schwächere Säure als Acrylsäure, weshalb letztere zunächst deutlich bevorzugt absorbiert wird) mit zunehmendem MV^* immer ausgeprägter in das wässrige Absorbat II mit aufgenommen und wenigstens teilweise in Form von Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat im wässrigen Absorbat II gebunden. In diesen Fällen kommt es beim Zusammenführen von wässrigem Zwischenprodukt I und wässrigem

Zwischenprodukt II bzw. von wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II in der Regel zu ausgeprägter Ausgasung von CO₂, die erfindungsgemäß vorteilhaft zusätzlich unterstützt wird. Alternativ kann in der Absorptionszone II in solchen Fällen in der Absorptionszone II auch ein kleineres Verhältnis MV* zur Anwendung kommen und die für den gewünschten

5 Neutralisationsgrad in der wässrigen Zielproduktlösung zusätzlich erforderliche Menge an (wässriger) Alkalibase nachträglich (z.B. unmittelbar in das wässrige Zwischenprodukt II, in das wässrige Zwischenprodukt I, in das wässrige Zwischenprodukt III und/oder in das wässrige Raffinat III hinein; oder unmittelbar in das wässrige Raffinat I, in das wässrige Raffinat II und/oder in das Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II hinein; erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt eine Zugabe noch vorab der erfindungsgemäß durchzufüh-

10 renden Aldehydextraktion, da sie dem Übergang von Acrylsäure ins Extraktionsmittel entgegenwirkt) auf dem weiteren Weg der erfindungsgemäßen Herstellung der wässrigen Zielproduktlösung zugeführt werden. Letztere Verfahrensweise ist insofern vorteilhaft, als mit ihr normalerweise keine zwingende CO₂-Ausgasung einhergeht. Erstere Verfahrensweise (eine

15 Anwendung erhöhter Mengenverhältnisse MV*) ist meß- und regeltechnisch einfacher gestaltbar.

Häufig gehen beim erfindungsgemäßen Verfahren erhöhte Mengenverhältnisse M mit erhöhten Mengenverhältnissen MV* einher.

20 Im vorstehenden Kontext beträgt das Verhältnis V_{AC} von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen molarer Menge an Acrylsäure zu im selben Produktgasgemisch enthaltener molarer Menge an CO₂ vorteilhaft nicht weniger als 2 und vorzugsweise nicht weniger als 3.

25 Generell ist es im gegebenen Zusammenhang für das erfindungsgemäße Verfahren günstig, wenn das Produktgasgemisch der Partialoxidation, bezogen auf sein Gesamtvolumen, nicht mehr als 20 Vol.-%, oder nicht mehr als 15 Vol.-%, oder nicht mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 7 Vol.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Vol.-% oder

30 nicht mehr als 4 Vol.-% an CO₂ enthält. In der Regel wird das Produktgasgemisch der Partialoxidation, bezogen auf sein Gesamtvolumen, jedoch wenigstens 0,05 Vol.-%, häufig wenigstens 0,1 Vol.-% und vielfach wenigstens 0,2 Vol.-% oder wenigstens 0,3 Vol.-% an CO₂ enthalten.

35 Anwendungstechnisch vorteilhaft wird das Produktgasgemisch der Partialoxidation, bezogen auf sein Gesamtvolumen, nicht mehr als 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 40 Vol.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 25 Vol.-% an H₂O aufweisen. In der Regel wird der Wasserdampfgehalt des vorgenannten Produktgasgemischs jedoch wenigstens 1 Vol.-% oder wenigstens 3 Vol.-% bzw. wenigstens 5 Vol.-% betragen.

40 Der Acrylsäuregehalt des Produktgasgemischs aus der Partialoxidationszone beträgt, bezogen auf dessen Gesamtvolumen, erfindungsgemäß zweckmäßig wenigstens 0,5 Vol.-%,

häufig wenigstens 2 Vol.-%, oder wenigsten 3 Vol.-%. Üblicherweise beträgt er nicht mehr als 20 bzw. nicht mehr als 15 Vol.-% und vielfach nicht mehr als 10 Vol.-%.

Da die Chemisorption in der Absorptionszone II des erfindungsgemäßen Verfahrens exotherm verläuft, ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, der Absorption in der Absorptionszone II eine direkte und/oder indirekte Kühlung des durch die Absorptionszone II hindurchgeführten Restgasgemischs I zu überlagern. Erfindungsgemäß vorteilhaft wird eine derartige Kühlung als Direktkühlung ausgeführt, wobei als Kühlflüssigkeit mit besonderem Vorteil eine Teilmenge an Absorbat II verwendet wird.

Dazu wird anwendungstechnisch zweckmäßig ein entsprechender Teilmengenstrom an Absorbat II aus der Absorptionszone II heraus- und zum Zweck seiner Abkühlung durch einen indirekten Wärmeaustauscher (vgl. WO 2010/003884) hindurch- sowie nach erfolgter Abkühlung als flüssiges Kühlmittel in die Absorptionszone II rückgeführt und in selbiger mit dem Strom des Restgasgemischs I in unmittelbaren Kontakt gebracht. Auf diese Weise wird der als Kühlflüssigkeit verwendete Teilmengenstrom an Absorbat II über den indirekten Wärmeaustauscher und die Absorptionszone II im Kreis geführt (die Förderung des Teilmengenstroms an Absorbat II erfolgt anwendungstechnisch zweckmäßig mit einer Radialkreiselpumpe gemäß der DE-A 10228859). Die Differenz zwischen derjenigen Temperatur, mit der der Teilmengenstrom an Absorbat II der Absorptionszone II entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der er nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Absorptionszone II rückgeführt wird, wird anwendungstechnisch zweckmäßig 5 bis 30°C, häufig 5 bis 15°C betragen. Das Absorptionsmittel II und eine als Kühlflüssigkeit über einen indirekten Wärmeaustauscher und die Absorptionszone II im Kreis geführte Teilmenge an Absorbat II, werden in sinnvoller Weise im Gleichstrom (und dies vorzugsweise im Gegenstrom zum Restgasgemisch I) durch die Absorptionszone II geführt. Prinzipiell können beide vorab ihres Eintritts in die Absorptionszone II auch zu einem Gemisch zusammengeführt werden. Grundsätzlich kann diese Gemischbildung vorgenommen werden, bevor der der Absorptionszone II entnommene Teilstrom an Absorbat II, der die Kühlflüssigkeit bildet, zum Zweck seiner Abkühlung in den indirekten Wärmeaustauscher eintritt, so dass das gesamte Gemisch durch den Wärmeaustauscher geführt wird. In diesem Fall werden „Absorptionsmittel II“ und „Kühlflüssigkeit“ der Absorptionszone II mit einheitlicher Temperatur zugeführt. Selbstverständlich können das Absorptionsmittel II und die Kühlflüssigkeit aber auch mit voneinander verschiedener Temperatur in die Absorptionszone II geführt werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig ist ein solcher Temperaturunterschied eher klein (in der Regel nicht größer als 25°C; normalerweise ist die Temperatur der Kühlflüssigkeit die tiefer liegende). Die Stärke des Stroms von über einen indirekten Wärmeaustauscher als Kühlflüssigkeit geführtem Absorbat II (kg/h) kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Vielfaches der Stärke des der Absorptionszone II zugeführten Stromes an Absorptionsmittel II (kg/h) betragen. Üblicherweise wird dabei der Wert des Fünffachen jedoch nicht überschritten. Grundsätzlich wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Absorptionszone II vorteilhaft so betreiben, dass das aus der Absorptionszone II herausgeführte

Restgasgemisch II nicht mehr als 5%, vorzugsweise nicht mehr als 3% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1% der im als Ergebnis der Partialoxidation gebildeten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge aufweist (Vergleichsgrundlage sind dabei die Stärke (kg/h) des im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäurestroms sowie die Stärke (kg/h) des im Strom des Restgasgemischs II enthaltenen Acrylsäurestroms). Das Restgasgemisch II wird aber neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas und einer Restmenge an Acrylsäure insbesondere noch Wasser enthalten.

Neben Acrylsäure werden in der Absorptionszone II insbesondere die mit Acrylsäure chemisch ähnlichen Carbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure aus dem Restgasgemisch I in das Absorbat II aufgenommen. Selbstverständlich wird das Absorbat II normalerweise aber auch von den Nebenbestandteilen Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd enthalten. Das in der Absorptionszone II normalerweise wenigstens teilweise aus dem Restgasgemisch I ausgewaschene CO₂ liegt im wässrigen Absorbat II wenigstens teilweise als Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat gelöst vor.

Der Anteil an in der Absorptionszone II erzeugtem Absorbat II, der nicht als Kühlflüssigkeit zum Zweck einer Überlagerung einer Direktkühlung in der Absorptionszone II eingesetzt wird, wird aus der Absorptionszone II als wässriges Zwischenprodukt II herausgeführt. Seine Temperatur beträgt häufig 40 bis 60°C.

Zur Abkühlung von in dieser Schrift zum Zweck der Direktkühlung eingesetzten Kühlflüssigkeiten in indirekten Wärmeaustauschern werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel Luft oder Wasser (im Fall von Abkühltemperaturen bis zu 50°C), Flusswasser (im Fall von Abkühltemperaturen bis zu 30°C) und Kühlsolen (im Fall von Abkühltemperaturen < 30°C) eingesetzt.

Das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II enthält, wie bereits gesagt, neben einer verbliebenen Restmenge an Acrylsäure und dem wenigstens einen, von CO₂ und Wasser verschiedenen, inerten Verdünnungsgas insbesondere Wasser. Auch enthält das Restgasgemisch II normalerweise die überwiegende Menge des im in der Partialoxidationszone gebildeten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins und bildet beim erfindungsgemäßen Verfahren einen Hauptauslass für Acrolein (bezogen auf die jeweils enthaltenen Acroleinmengenströme in kg/h enthält das (der Strom an) Restgasgemisch II üblicherweise $\geq 60\%$, vorzugsweise $\geq 70\%$ oder $\geq 80\%$, und besonders bevorzugt $\geq 90\%$ des im Produktgasgemisch(strom) enthaltenen Acrolein(stroms)).

Enthält die als Absorptionsmittel eingesetzte wässrige Alkalibase wenigstens ein Alkalihydrogencarbonat und/oder Alkalicarbonat gelöst, kann es innerhalb der Absorptionszone II z.B. durch entsprechende chemische Reaktion mit dem Absorptiv Acrylsäure zur Entwicklung von CO₂ kommen, das als Bestandteil des Restgasgemischs II aus der Absorptionszone II herausgeführt wird. Der damit einhergehende Wärmeentzug aus der Flüssigphase be-

wirkt eine vorteilhafte Kühlung derselben. Im Übrigen wird das Restgasgemisch II insbesondere dann noch CO₂ enthalten, wenn in der Absorptionszone II ein Mengenverhältnis $MV^* \leq 100 : 100$ angewendet wird.

Insbesondere dann, wenn der Gehalt des Restgasgemischs II an Acrylsäure vergleichsweise gering ist, kann eine Teilmenge an Restgasgemisch II als Kreisgas im Kreis geführt (d.h., in die Partialoxidaionszone rückgeführt werden) und als besonders wirtschaftliche Quelle von inertem Verdünnungsgas zur Erzeugung des die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure und molekularen Sauerstoff enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs mitverwendet werden, das dann der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation der C₃-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure zugeführt wird (das dann für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation der im Reaktionsgaseingangsgemisch enthaltenen C₃-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren in der Partialoxidaionszone eingesetzt wird).

Das Grundprinzip einer solchen Kreisgasfahrweise ist aus den Verfahren des Standes der Technik bekannt (vgl. z.B. DE-A 102007055086, WO 2004/085362, WO 2004/007450, DE-A 10360396, DE-A 10336386, DE-A 10353014, DE-A 102010001228 und den in diesen Schriften zitierten Stand der Technik).

Der nicht im Kreis geführte Teil an Restgasgemisch II wird normalerweise der Verbrennung zugeführt (vgl. WO 2006/08224 und DE-A 19624674).

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird man das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II jedoch durch eine Kondensationszone II hindurchführen, und, auf dem Weg des Restgasgemischs II durch die Kondensationszone II hindurch, durch direkte und/oder indirekte (Ab)Kühlung desselben ein wässriges Kondensat II auskondensieren, wobei ein Restgasgemisch III verbleibt, das unter anderem aus dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas besteht und weitgehend an Acrylsäure frei ist. Die Bildung des wässrigen Kondensats II wird anwendungstechnisch vorteilhaft so betrieben, dass das dann verbleibende Restgasgemisch III die überwiegende Menge des im in der Partialoxidaionszone enthaltenen Acroleins aufweist und als ein Hauptauslass desselben fungiert (bezogen auf die jeweils enthaltenen Acroleinmengenströme in kg/h enthält das Restgasgemisch III dann üblicherweise $\geq 60\%$, vorzugsweise $\geq 70\%$ oder $\geq 80\%$, und besonders bevorzugt $\geq 90\%$ des im Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins).

Mit dem aus der Kondensationszone II herausgeführten Restgasgemisch III kann anschließend so verfahren werden, wie es vorstehend für bereits nicht durch eine Kondensationszone II geführtes Restgasgemisch II empfohlen wurde. D.h., eine Teilmenge an Restgasgemisch III kann als Kreisgas im Kreis geführt und als Quelle von inertem Verdünnungsgas zur Erzeugung des die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure und molekularen Sauerstoff enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs wiederverwendet werden, das

dann der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation der C₃-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure zugeführt wird. Der nicht im Kreis geführte Anteil an Restgasgemisch III kann wieder der Verbrennung zugeführt werden. Selbstverständlich kann auch das gesamte Restgasgemisch III der Verbrennung zugeführt werden.

5

10

15

Bei dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas, aus dem das Restgasgemisch III normalerweise im Wesentlichen besteht, handelt es sich in der Regel um wenigstens ein Gas aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Edelgasen wie z.B. He, Ne und Ar, sowie Methan, Ethan und Propan. Das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas ist einerseits dabei behilflich, die bei der Partialoxidation der C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure frei werdende Reaktionswärme aufzunehmen und gewährleistet andererseits in der Regel gleichzeitig einen sicheren Betrieb der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation des C₃-Vorläufers, indem es das Reaktionsgasgemisch in der Partialoxidationszone entweder außerhalb des Explosionsbereichs oder in einer noch sicher beherrschbaren Region des explosiven Bereichs hält (vgl. z.B. DE-A 19740253, DE-A 19740252, DE-A 10232482, DE-A 10243625, DE-A 10332758 und WO 2004/035514).

20

In typischer Weise wird das wenigstens eine, von CO₂ und Wasser verschiedene, inerte Verdünnungsgas zu weniger als 95 mol-%, vorzugsweise zu weniger als 97 mol-% und bevorzugt zu weniger als 99 mol-% bei der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation der C₃-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure umgesetzt (im Fall eines inerten Verdünnungsgasgemischs auf jeden Gemischbestandteil für sich und auf einen einmaligen Durchgang des Reaktionsgasgemischs durch die Partialoxidationszone bezogen).

25

Typischerweise weist das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas bei Normaldruck (1,01 bar) einen Siedepunkt $\leq 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise einen Siedepunkt $\leq -10^{\circ}\text{C}$ bzw. besonders bevorzugt einen Siedepunkt $\leq -20^{\circ}\text{C}$ auf.

30

In der Regel beträgt der Anteil des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases am Produktgasgemisch der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung 30 bis 90 Vol.-%, oder 40 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Vol.-%, oder 60 bis 85 Vol.-%, sowie besonders bevorzugt 70 bis 85 Vol.-% oder 75 bis 85 Vol.-%.

35

Dem entsprechend kann der Anteil des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases am die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltenen Reaktionsgaseingangsgemisch für die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung zu Acrylsäure 30 bis 90 Vol.-%, oder 40 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Vol.-%, oder 60 bis 85 Vol.-%, sowie besonders bevorzugt 70 bis 85 Vol.-% oder 75 bis 85 Vol.-% betragen.

40

Bevorzugtes von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas ist beim erfindungsgemäßen Verfahren molekularer Stickstoff.

5 In der Regel besteht daher das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas (sowohl im Produktgasgemisch der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung als auch im für die Gasphasen-Partialoxidation eingesetzten, die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemisch) zu wenigstens 40 Vol.-%, vorzugsweise zu wenigstens 50 Vol.-%, oder zu wenigstens 60 Vol.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 70 Vol.-%, oder
10 zu wenigstens 80 Vol.-%, und ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Vol.-% oder zu wenigstens 95 Vol.-% aus molekularem Stickstoff (jeweils auf sein Gesamtvolumen bezogen).

15 Das wenigstens eine, von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas (sowohl im Produktgasgemisch als auch im Reaktionsgaseingangsgemisch) kann aber auch z.B. zu bis zu 50 Vol.-% oder mehr aus Propan bestehen. Dies z.B. dann, wenn die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung Propen ist, das durch eine partielle heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan erzeugt wurde (vgl. z.B. die DE-A 102005009891).

20 Erfindungsgemäß vorteilhaft wirkt sich das vorstehend beschriebene Siedeverhalten des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inertem Verdünnungsgases insofern aus, als das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas auf seinem Weg durch die verschiedenen Absorptions- und Kondensationszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Wesentlichen gasförmig verbleibt, und auf diese Weise eine
25 Minderung des Acrylsäurepartialdrucks in der jeweiligen Gasphase in der jeweiligen Absorptions- bzw. Kondensationszone des erfindungsgemäßen Verfahrens bewirkt (enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidation bereits CO₂ als Bestandteil, wirkt dieses in entsprechender Weise (sieht man z.B. davon ab, dass CO₂ in der Absorptionszone II in die als Absorptionsmittel II verwendete wässrige Alkalibase aufgenommen werden
30 kann)). Das Gleiche trifft auf im Verlauf der Partialoxidation als Nebenprodukt gebildetes CO₂ zu, sowie auf im Produktgasgemisch verbliebenes, bei der Partialoxidation nicht umgesetztes, O₂.

35 Dies ist insofern vorteilhaft, als es die Möglichkeit eröffnet, beim erfindungsgemäßen Verfahren die jeweiligen Verfahrensbedingungen in den verschiedenen Absorptions- und Kondensationszonen jeweils in einem vergleichsweise großen Bereich variabel zu gestalten, ohne dass dabei eine ungewollte („vorzeitige“) Kondensation der Acrylsäure bewirkt wird. Beispielsweise kann der Arbeitsdruck (der Absolutdruck) in den verschiedenen Absorptions- und Kondensationszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens 0,5 bis 5 bar betragen. Häufig wird er 1,05 bis 4 bar, oder 1,1 bis 3 bar bzw. 1,5 bis 3 bar betragen.
40

Die vorgenannten Druckbereiche sind, dem bisher Gesagten entsprechend, auch mögliche Druckbereiche für die Partialoxidationszone.

Selbstverständlich wirkt bereits im Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidationszone enthaltenes CO₂ und/oder Wasser bezüglich der Partialoxidation im Wesentlichen wie die verschiedenen möglichen, von diesen verschiedenen, inerten Verdünnungsgase. Erfindungsgemäß bevorzugt enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch (bezogen auf sein Gesamtvolumen) für die Partialoxidation nicht mehr als 20 Vol.-%, oder nicht mehr als 15 Vol.-%, oder nicht mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 7 Vol.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Vol.-% oder nicht mehr als 4 Vol.-% CO₂.

Im Übrigen kann eine Kondensationszone II beim erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich wie die Kondensationszone I ausgestaltet sein.

D.h., die Kühlung des aus der Absorptionszone II in eine Kondensationszone II geführten Restgasgemischs II zum Zweck der Kondensation von im Restgasgemisch II enthaltenem Wasser in der Kondensationszone II, kann prinzipiell sowohl durch indirekte als auch durch direkte Kühlung erfolgen. Selbstverständlich können in der Kondensationszone II eine indirekte und eine direkte Kühlung zum vorgenannten Zweck auch kombiniert zur Anwendung gebracht werden.

Eine indirekte Kühlung kann mittels entsprechender indirekter Wärmeaustauscher (Kondensatoren, z.B. Oberflächenkondensatoren) durchgeführt werden, in denen das abzukühlende Restgasgemisch II mit dem durch den Wärmeaustauscher als Kühlmittel geführten fluiden Kälteträger nicht in Berührung kommt. Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt die Abkühlung des Restgasgemischs II in der Kondensationszone II jedoch durch direkte Kühlung (d.h., die Ausgestaltung der Kondensationszone II kann im einfachsten Fall wie die eines für die Kühlzone empfohlenen Direktkühlers ausgeführt sein). Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß vorteilhaft von in der Kondensationszone II gebildetem wässrigem Kondensat II eine Teilmenge an Kondensat II aus der Kondensationszone II entnommen. Selbige wird zum Zweck ihrer Abkühlung durch wenigstens einen indirekten Wärmeaustauscher geführt (ihre Förderung erfolgt in zweckmäßiger Weise mit einer Pumpe; wie stets in dieser Schrift wird erfindungsgemäß vorteilhaft eine Radialkreiselpumpe gemäß der DE-A 10228859 für diesen Zweck verwendet) und nach in dieser erfolgter Kühlung als flüssiges Kühlmittel in die Kondensationszone II rückgeführt und in selbiger mit dem abzukühlenden Restgasgemisch II in unmittelbaren Kontakt gebracht. Als Kühlmittel für die aus der Kondensationszone II entnommene Teilmenge an Kondensat II kann z.B. neben Kühlwasser die C₃-Vorläuferverbindung (z.B. Propen oder Propan) durch wenigstens einen der indirekten Wärmeaustauscher geführt werden. Diese verdampft dabei und kann anschließend zur Gestaltung des Reaktionsgasgemischs für die Gasphasen-Partialoxidation verwendet werden.

Die Differenz zwischen derjenigen Temperatur, mit der der als Kühlflüssigkeit eingesetzte Anteil an Kondensat II der Kondensationszone II entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der er nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Kondensationszone II rückgeführt wird, wird anwendungstechnisch zweckmäßig 5 bis 30°C, häufig 5 bis 15°C betragen.

Zum Zweck der Direktkühlung kann die Kühlflüssigkeit in der Kondensationszone II z.B. zu feinteiligen Tröpfchen versprüht zum abzukühlenden Restgasgemisch II sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom geführt werden. In der Regel wird die Kondensationszone II in diesem Fall keine Einbauten aufweisen, um die Austauschfläche zwischen Kühlflüssigkeit und zu kühlendem Restgasgemisch II zusätzlich zu vergrößern (auf einfache Weise kann die Kondensationszone II in diesem Fall z.B. als leere kreiszylindrische Kolonne (oder als ein solcher Kolonnenabschnitt) ausgestaltet sein, deren Länge wesentlich größer als ihr Querschnitt ist). Entsprechende Ausgestaltungen sind für die Kondensationszone I möglich.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird man die Kondensationszone II jedoch mit Einbauten ausstatten, die üblicherweise als trennwirksame Einbauten zur Erhöhung der Trennwirksamkeit bei thermischen Trennverfahren verwendet werden. Als solche kommen insbesondere alle diejenigen trennwirksamen Einbauten in Betracht, die in dieser Schrift für die Absorptionszone I als geeignet empfohlen werden. Kühlflüssigkeit (vorzugsweise unversprüht) und zu kühlendes Restgasgemisch II werden dabei anwendungstechnisch zweckmäßig im Gegenstrom zueinander durch die Kondensationszone II und die in selbiger befindlichen Einbauten geführt. Da der Anteil an Kondensat II, der in der Kondensationszone II als Kühlflüssigkeit zum Einsatz kommt, über die Kondensationszone II und durch den kühlenden Wärmeaustauscher hindurch im Kreis gefahren wird, ist die bei dieser Betriebsweise in der Kondensationszone II resultierende Trennwirkung in natürlicher Weise auf Werte von ≤ 1 theoretische Trennstufe beschränkt. Häufig wird die Temperatur der Kühlflüssigkeit (des entsprechenden Anteils an Kondensat II) der Kondensationszone II aus dem indirekten Wärmeaustauscher heraus mit einer Temperatur von 20 bis 40°C zugeführt.

Normalerweise wird man aus vorgenannten Gründen beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Kondensationszone II z.B. nicht mehr als ein bis drei Stoffaustauschböden (bzw. dem entsprechende Mengen an Packungen und/oder Füllkörperschüttungen) als „trennwirksame“ Einbauten einsetzen. Als solche Stoffaustauschböden kommen für diesen Zweck insbesondere Glockenböden, Siebböden (z.B. Zwangssiebböden bzw. Regensiebböden (Dual-Flow-Böden)), Ventilböden (z.B. mit feststehendem Ventil oder als Ventiltellerböden) und/oder Thormann®-Böden in Betracht.

Der Anteil der in der Kondensationszone II als Kondensat II erzeugten wässrigen Lösung, der nicht aus Gründen einer Direktkühlung in der Kondensationszone II als Kühlflüssigkeit verwendet wird, wird aus der Kondensationszone II herausgeführt. Erfindungsgemäß zweckmäßig wird er zur Erzeugung der als Absorptionsmittel II eingesetzten wässrigen Al-

kalibase mitverwendet und/oder zusätzlich zum Absorptionsmittel II der Absorptionszone II zugeführt. Grundsätzlich könnte das aus der Kondensationszone II herausgeführte Kondensat II (es weist häufig eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C auf) aber auch z.B. entsorgt oder anderweitig weiterverwendet werden.

5

Das bei der Kondensation in der Kondensationszone II gasförmig verbleibende Restgasgemisch III wird beim erfindungsgemäßen Verfahren häufig mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C aus der Kondensationszone II herausgeführt.

10

Die Förderung des Produktgasgemischs aus der Partialoxidaionszone durch die Absorptionszone I, die Kondensationszone I, die Absorptionszone II, wahlweise eine Kondensationszone II und wahlweise eine Kühlzone hindurch, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren mit Hilfe eines Verdichtersystems erfolgen, das wenigstens eine Teilmenge der Bestandteile des die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs (z.B. die als Quelle für molekularen Sauerstoff verwendete Luft) von einem niedrigen Anfangsdruck auf einen erhöhten Enddruck bringt (vgl. z.B. DE-A 10353014).

15

20

In der Regel wird das Verdichtersystem wenigstens einen Radialverdichter umfassen, wie er in der DE-A 10353014 empfohlen wird. Das erhöhte Druckniveau des die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs trägt (bewirkt) anschließend sowohl die Förderung des Reaktionsgaseingangsgemischs durch die Partialoxidaionszone hindurch, als auch die sich daran anschließende Förderung des resultierenden Produktgasgemischs durch die verschiedenen Kühl-, Absorptions- und Kondensationszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25

30

Aufgrund des mit der Förderung einhergehenden Druckverlustes befinden sich sowohl ein Restgasgemisch II als auch ein Restgasgemisch III bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise normalerweise auf einem geringeren Druckniveau als das die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltende Reaktionsgaseingangsgemisch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation.

35

Eine Kreisgasführung von Restgasgemisch II oder Restgasgemisch III wird daher anwendungstechnisch zweckmäßig mit Hilfe wenigstens eines Verdichters (vgl. DE-A 10353014) aus dem vorgenannten Verdichtersystem durchgeführt (z.B. ein Radialverdichter oder ein Radialgebläse), der das entsprechende Restgasgemisch ansaugt und auf das für die Partialoxidaionszone erforderliche Druckniveau rückverdichtet. Dieser Verdichter kann ein eigenständiger Kreisgasverdichter sein. Selbstverständlich kann die vorgenannte Verdichtungsaufgabe aber auch von einem mitverwendeten Luftverdichter zusätzlich übernommen werden.

40

Auf dem Weg zur Kreisgasverdichtung kann das entsprechende Restgasgemisch anwendungstechnisch bevorzugt noch einen indirekten Wärmeaustauscher durchströmen, in wel-

chem die Temperatur des Restgasgemischs um z.B. 5 bis, bzw. um 10 bis 20°C erhöht wird, um sowohl einer beim Transport zum Verdichter als auch einer im Verlauf der Verdichtung möglichen Kondensation von Restgasgemischbestandteilen entgegenzuwirken.

5 Vorstehend beschriebene Förderung mit Hilfe eines Verdichtersystems wird man insbesondere dann anwenden, wenn die Partialoxidationszone mit einem aus aufgeschütteten Formkörpern bestehenden Katalysatorfestbett beschickt ist, durch welches das Reaktionsgaseingangsgemisch hindurchströmen muss, und die verschiedenen Absorptions- und Kondensationszonen trennwirksame Einbauten aufweisen, die vom Produktgasgemisch und dessen
10 Bestandteilen durchströmt werden müssen, da die sich in diesem Fall entlang des Strömungswegs einstellenden Druckverluste vergleichsweise groß sind.

Unter anderem dann, wenn die Partialoxidationszone z.B. in Form von Rohrbündelreaktoren ausgestaltet ist, deren Reaktionsrohre nicht mit einem aus einer Schüttung von Formkörpern bestehenden Katalysatorfestbett, das einen vergleichsweise hohen Durchströmungswiderstand aufweist, befüllt sind, sondern die Reaktionsrohre aufweisen, deren Reaktionsrohrinnenwand mit der katalytischen Aktivmasse beschichtet und deren Reaktionsrohrinnenraum im Übrigen leer ist (wie es z.B. die DE-A 19839782 empfiehlt), kann die relevante Förderung aber auch auf andere Weise ausgeführt werden, da der Durchströmungswiderstand
15 solcher Reaktionsrohre vergleichsweise gering ist.

Beispielweise können die Kühl-, Absorptions- und Kondensationszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Fall eines solchen vergleichsweise geringen Durchströmungswiderstandes der Partialoxidationszone anwendungstechnisch vorteilhaft als Strahlpumpen (Ejektoren) ausgeführt werden (vgl. z.B. Fig. 7 der DE-A 102006045088).
20

Das Grundprinzip einer Strahlpumpe besteht darin, dass aus einer Düse ein flüssiger Treibstrahl mit hoher Geschwindigkeit austritt, der Gas aus seiner Umgebung ansaugt, mitreißt und verdichtend fördert. Die in der jeweiligen Zone zu verwendende Kühlflüssigkeit und/oder Absorptionsflüssigkeit wird somit zweckmäßig jeweils als ein solcher Treibstrahl einer
30 Strahlpumpe eingesetzt, der dann das zu fördernde Reaktionsgaseingangsgemisch bzw. das zu fördernde Produktgasgemisch ansaugt und verdichtend fördert. In diesem Fall weisen das Restgasgemisch II bzw. das Restgasgemisch III normalerweise einen höheren Arbeitsdruck als das die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltende Reaktionsgaseingangsgemisch auf, weshalb es zu ihrer Kreisführung dann keines zusätzlichen Verdichters bedarf. Die die jeweilige Kühlflüssigkeit und/oder Absorptionsflüssigkeit fördernden Pumpen übernehmen in diesem Fall die Aufgabe des üblicherweise eingesetzten Verdichtersystems und tragen die zur Förderung der Gasgemische erforderliche Energie ein. Ein darüber hinausgehendes Verdichtersystem ist in diesem Fall verzichtbar.
35

40 Eine Kühlzone kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in zweckmäßiger Weise wie die in den Schriften DE-A 102007055086, DE-A 102010001228, DE-A 10243625, WO

2004/035514, WO 2005/007609 und DE-A 10336386 zur Direktkühlung eines Partialoxida-
tionsproduktgasgemischs offenbarten Direktkühler (Quenchsysteme) als separate Vorrich-
tung ausgeführt sein.

5 Die Absorptionszone I, die Kondensationszone I, die Absorptionszone II sowie eine wahl-
weise zusätzlich angewendete Kondensationszone II können beim erfindungsgemäßen Ver-
fahren in besonders einfacher Weise als in ein- und derselben Trennkolonne befindliche, in
der vorgenannten Abfolge übereinander angeordnete, Trennabschnitte (Raumbereiche, Ko-
lonnenabschnitte) ausgeführt werden, wobei das, zuvor wahlweise abgekühlte, Produktgas-
10 gemisch der Trennkolonne in deren diese unten abschließenden Sumpfraum hinein zuge-
führt wird, und die Trennkolonne von unten nach oben durchströmt. Anwendungstechnisch
vorteilhaft weist der Sumpfraum im Vergleich zu den sich an diesen nach oben anschlie-
ßenden Kolonnenabschnitten einen eingezogenen Querschnitt auf, wie es in der EP-A
1095685 empfohlen wird. Die im einer Kondensationszone entsprechenden Kolonnenab-
15 schnitt erforderliche Kühlung ist vorteilhaft als Direktkühlung ausgeführt.

Als Kühlflüssigkeit wird vorzugsweise im jeweiligen Abschnitt gebildetes Kondensat über ei-
nen kühlenden Wärmeaustauscher und über den entsprechenden Kolonnenabschnitt im
Kreis geführt (dies gilt in entsprechender Weise, wenn in der Absorptionszone II (vorzugs-
20 weise) eine Direktkühlung überlagert wird; die über einen indirekten Wärmeaustauscher im
Kreis geführte Flüssigkeit ist dann Absorbat II).

Im jeweiligen, eine Absorptions- oder eine Kondensationszone abbildenden (darstellenden)
Kolonnenabschnitt, wird die verwendete Absorptions- und/oder Kühlflüssigkeit zum aufstei-
25 genden Gasgemisch zweckmäßig im Gegenstrom geführt.

Die jeweiligen Kolonnenabschnitte weisen als trennwirksame / die innere Oberfläche ver-
größernde Einbauten bevorzugt Stoffaustauschböden auf (im Normalfall jeweils nicht mehr
als sechs). Glockenböden, Siebböden (z.B. Dual-Flow-Böden), Ventilböden (z.B. mit fest-
30 stehendem Ventil oder als Ventiltellerböden) und/oder Thormann®-Böden sind als solche
besonders geeignet. Packungen oder Füllkörperschüttungen sind auch anwendbar.

Der Sumpfraum ist der Raum unterhalb der untersten trennwirksamen / die innere Oberflä-
che vergrößernden Einbaute des die Absorptionszone I abbildenden Kolonnenabschnitts. In
35 ihm läuft das Absorbat I auf und wird aus ihm herausgeführt.

Eine Direktkühlung des Produktgasgemischs aus der Partialoxidation in einem der Trennko-
lonne vorgeschalteten Direktkühler erfolgt vorteilhaft mit aus dem Sumpfraum entnomme-
nem Absorbat I als Kühlflüssigkeit. Die Zuführung des dabei entstehenden Gemischs aus
40 Produktgasgemisch und Kühlflüssigkeit in den Sumpfraum der Trennkolonne erfolgt mit Vor-
teil oberhalb des Flüssigkeitsstandes an Absorbat I.

Der eine Absorptions- oder eine Kondensationszone darstellende Kolonnenabschnitt wird gegenüber dem sich von unten nach oben an ihn anschließenden Kolonnenabschnitt anwendungstechnisch zweckmäßig mittels (wenigstens) eines Kaminbodens abgegrenzt. Das Prinzip des Kaminbodens ist im Stand der Technik bekannt. Erfindungsgemäß geeignete Kaminböden sind z.B. in den Schriften DE-A 10159825, DE-A 102010001228, DE-A 10200705508 und DE-A 102005009469 beschrieben.

Der jeweilige Kaminboden fungiert gleichzeitig als Sammelboden für auf ihm auflaufende Flüssigkeit, z.B. auflaufendes Absorbat oder Kondensat.

Ein zwischen der Absorptionszone I und der Kondensationszone I sowie ein zwischen der Absorptionszone II und einer wahlweise angewandten Kondensationszone II befindlicher Kaminboden kann, neben seiner unabdingbaren Durchlässigkeit für in der Trennkolonne von unten nach oben strömendes Gas, auch eine begrenzte Durchlässigkeit für auf im auflaufende Flüssigkeit (z.B. Kondensat I bzw. Kondensat II) in die nach unten jeweils angrenzende Absorptionszone I bzw. Absorptionszone II aufweisen.

Selbstverständlich kann auf einem solchen Kaminboden auflaufendes Kondensat (z.B. Kondensat I) aber auch zunächst von diesem Kaminboden aus aus der Trennkolonne heraus- und nachfolgend der entsprechenden Absorptionszone wieder zugeführt (in den entsprechenden Kolonnenabschnitt wieder hineingeführt) werden (z.B. als Absorptionsmittel I in die Absorptionszone I (in den Absorptionsabschnitt I)). D.h., grundsätzlich können die vorgenannten Kaminböden für auf ihnen auflaufende Flüssigkeit (z.B. Kondensat) auch vollständig undurchlässig sein.

Ein zwischen der Kondensationszone I (dem Kondensationsabschnitt I) und der Absorptionszone II (dem Absorptionsabschnitt) befindlicher Kaminboden wird beim erfindungsgemäßen Verfahren anwendungstechnisch zweckmäßig für auf ihm auflaufendes Absorbat II undurchlässig ausgeführt.

Am Kopf der Trennkolonne ist erfindungsgemäß vorteilhaft ein Tropfenabscheider (Demister) angebracht, wie es z.B. aus den Schriften DE-A 102010001228 und EP-A 316682 in ähnlicher Weise angewendet vorbekannt ist. Der Demister wirkt einem Tropfenmitriss durch Restgasgemisch II bzw. Restgasgemisch III entgegen.

Jeder einzelne, eine Absorptions- oder eine Kondensationszone repräsentierende Abschnitt einer wie eben beschriebenen Trennkolonne, kann natürlich ganz generell und in völlig äquivalenter Weise zum Zweck der Durchführung einer erfindungsgemäßen Verfahrensweise auch als eigenständige, kleinere Trennkolonne ausgeführt werden. Ein (jedes) „übereinander“ von Absorptions- / Kondensationszonen in der eben beschriebenen Trennkolonne kann dementsprechend auch als ein „nacheinander“ in einer Hintereinanderschaltung entsprechender kleinerer Trennkolonnen ausgeführt sein.

Wird bei der Ausübung eines erfindungsgemäßen Verfahrens aus der Kondensationszone I kein wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, so erzeugt das Verfahren ausschließlich wässriges Zwischenprodukt II, das neben mit wässriger Alkalibase teilneutralisierter Acrylsäure normalerweise als unerwünschte Nebenbestandteile auch Acrolein (normalerweise nur noch in vergleichsweise geringen Restmengen), Benzaldehyd und 2-Furaldehyd enthält. Der Gehalt an diesen Nebenbestandteilen (insbesondere der beiden letztgenannten) im wässrigen Zwischenprodukt II ist für eine im erfindungsgemäß gegebenen Zusammenhang angestrebte radikalische Polymerisation aus dem wässrigen Zwischenprodukt II heraus in der Regel zu hoch.

Durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel (dies ist ein organisches Lösungsmittel, das unter den Extraktionsbedingungen mit Wasser (bzw. mit dem zu extrahierenden wässrigen Zwischenprodukt) eine Mischungslücke aufweist, so dass sich bei der Extraktion zwischen organischem Extrakt und wässrigem Raffinat eine Phasentrennung ausbilden kann) kann in wässrigem Zwischenprodukt II (als Extraktionsgut II) in zu hohen Mengen enthaltenes Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd vergleichsweise selektiv in das organische Extraktionsmittel aufgenommen werden.

Die dabei verbleibende wässrige Phase enthält Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd nur noch in vergleichsweise selektiv abgereichertem Umfang und wird als (wässriges) Raffinat II bezeichnet. Es ist unter den Extraktionsbedingungen mit der als organisches Extrakt II entstandenen Lösung von Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd in dem organischen Extraktionsmittel nicht homogen mischbar. Durch Trennen des wässrigen Raffinats II vom organischen Extrakt II wird eine Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung erhalten, aus der heraus die im erfindungsgemäßen Zusammenhang angestrebte radikalische Polymerisation durchgeführt werden kann.

Selbstverständlich kann dem wässrigen Zwischenprodukt II vorab seiner Extraktion mit dem organischen Extraktionsmittel noch Wasser und/oder wässrige Alkalibase zugesetzt werden, um auf den Wassergehalt und/oder pH-Wert des sich bei der Extraktion bildenden wässrigen Raffinats II zusätzlichen Einfluss zu nehmen. Die Zusatzmengen wird man erfindungsgemäß zweckmäßig so bemessen, dass sie der ins Auge gefassten Folgeverwendung des bei der Extraktion gebildeten wässrigen Raffinats II angemessen sind.

Der Erfolg einer wie beschrieben durchzuführenden Extraktion beruht unter anderem darauf, dass sowohl die Affinität von Acrylsäure als auch diejenige von Alkaliacrylat zu Wasser wesentlich stärker ausgeprägt ist, als ihre Affinität zu einem organischen Lösungsmittel, während die relevanten organischen Aldehyde umgekehrt das organische Lösungsmittel als Umgebung bevorzugen.

- Ist es aufgrund der Rahmenbedingungen, unter denen das erfindungsgemäße Verfahren jeweils durchgeführt wird, im Einzelfall absehbar, dass das erzeugte wässrige Raffinat II seiner Folgeverwendung nicht unmittelbar zugeführt werden kann, kann das wässrige Raffinat II in einem Lagertank zwischengelagert werden. Hohe Neutralisationsgrade des Raffinats II erweisen sich dabei als vorteilhaft, da sie sowohl einer unerwünschten Michael-Addition als auch einer unerwünschten radikalischen Polymerisation entgegenwirken. Als Lagertank und Lagerbedingungen kommen z.B. solche in Betracht, wie sie in der WO 2005/049453, der WO 2008/034778 und in der WO 2008/034783 offenbart sind.
- Anstelle das wässrige Raffinat II zu lagern, kann alternativ auch das wässrige Zwischenprodukt II in entsprechender Weise gelagert werden. In diesem Fall wird man es erst dann seiner Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel zuführen, wenn Bedarf an wässrigem Raffinat II für eine entsprechende Folgeverwendung besteht.
- Wird bei der Ausübung eines erfindungsgemäßen Verfahrens neben einer Entnahme von wässrigem Zwischenprodukt II aus der Absorptionszone II zusätzlich aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt (wie es in vielen Fällen vorteilhaft ist) so stehen für eine Abtrennung der normalerweise in beiden wässrigen Zwischenprodukten in für die erfindungsgemäßen Zwecke zu hohen Mengen enthaltenen organischen Aldehyde Acrolein (nur noch in vergleichsweise geringen Restmengen), Benzaldehyd und 2-Furaldehyd zwei voneinander grundlegend verschiedene Verfahrensvarianten zur Verfügung.
- Bei der einen Verfahrensweise werden das wässrige Zwischenprodukt II und das wässrige Zwischenprodukt I zunächst zu einem wässrigen Zwischenprodukt III vereinigt (zusammengeführt, vermischt).
- Selbstredend kann vor, während und/oder nach der Zusammenführung zu wässrigem Zwischenprodukt III den an der Zusammenführung beteiligten wässrigen Zwischenprodukten I, II, III (d.h., vorab der Extraktion des wässrigen Zwischenproduktes III) noch Wasser und/oder wässrige Alkalibase zugesetzt werden, um auf den Wassergehalt und/oder pH-Wert (Neutralisationsgrad) des sich bei der Extraktion bildenden wässrigen Raffinats III zusätzlichen Einfluss zu nehmen. Diese Zusatzmengen wird man erfindungsgemäß zweckmäßig so bemessen, dass sie der ins Auge gefassten Folgeverwendung des bei der Extraktion gebildeten wässrigen Raffinats III angemessen sind (ihre Zugabe kann auch ausschließlich oder zusätzlich in das Raffinat III hinein erfolgen).
- Mit dem abschließend erhaltenen wässrigen Zwischenprodukt III kann anschließend so weiterverfahren werden, wie es für ein alleiniges wässriges Zwischenprodukt II bereits beschrieben wurde. D.h. (entweder unmittelbar nach seiner Erzeugung oder nach entsprechender Zwischenlagerung von wässrigem Zwischenprodukt III), durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel kann in wässrigem Zwischenprodukt III (als Extraktionsgut III)

in zu hohen Mengen enthaltenes Acrolein (nur noch in vergleichsweise geringen Restmengen), Benzaldehyd und 2-Furaldehyd vergleichsweise selektiv in das organische Extraktionsmittel aufgenommen werden.

- 5 Die dabei verbleibende wässrige Phase enthält Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd nur noch in vergleichsweise selektiv abgereichertem Umfang und wird als (wässriges) Raffinat III bezeichnet. Es ist unter den Extraktionsbedingungen mit der als organisches Extrakt III entstandenen Lösung von Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd in dem organischen Extraktionsmittel nicht homogen mischbar. Durch Trennen des wässrigen Raffinats III vom organischen Extrakt III wird eine Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung erhalten, aus der heraus die im erfindungsgemäßen Zusammenhang angestrebte radikalische Polymerisation durchgeführt werden kann. Die vorstehend beschriebene Verfahrensweise wird man in der Regel dann anwenden, wenn unmittelbarer Bedarf an wässrigem Raffinat III für eine entsprechende Folgeverwendung besteht (selbstverständlich kann aber auch wässriges Raffinat III nach seiner Herstellung bis zum Zeitpunkt einer solchen Folgeverwendung zwischengelagert werden).
- 10
- 15

- Alternativ zur beschriebenen Verfahrensweise kann aber auch wie folgt verfahren werden. Wird aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd (entweder unmittelbar nach seiner Erzeugung oder nach entsprechender Zwischenlagerung von wässrigem Zwischenprodukt II) durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat II vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt sowie aus dem wässrigen Zwischenprodukt I (entweder unmittelbar nach seiner Erzeugung oder nach entsprechender (räumlich getrennt von einer entsprechenden Zwischenlagerung von wässrigem Zwischenprodukt II erfolgender) Zwischenlagerung von wässrigem Zwischenprodukt I) die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat I vom gebildeten organischen Extrakt I abgetrennt und das wässrige Raffinat II und das wässrige Raffinat I (gegebenenfalls nach zuvor erfolgter räumlich getrennter Zwischenlagerung der beiden wässrigen Raffinate I, II) zur die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung vereinigt (zusammengeführt, vermischt). Selbstredend kann vor, während und/oder nach der Zusammenführung der beiden wässrigen Raffinate I, II noch Wasser und/oder wässrige Alkalibase zugesetzt werden (eine solche Zufuhr kann auch ausschließlich und/oder zusätzlich vorab der Extraktion in eines oder in beide wässrigen Zwischenprodukte hinein erfolgen). Die beschriebene Verfahrensweise einer getrennten Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt I und wässrigem Zwischenprodukt II ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn kein unmittelbarer Bedarf an wässriger Zielproduktlösung für eine entsprechende Folgeverwendung besteht. In diesem Fall ist es anwendungstechnisch zweckmäßig, das wässrige Zwischenprodukt I und das wässrige Zwischenprodukt II räumlich getrennt zwischenzulagern und die
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40

beiden wässrigen Zwischenprodukte I, II nachfolgend auch räumlich getrennt einer erfindungsgemäßen Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel zu unterziehen.

In einer alternativen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann auch so verfahren werden, dass nur das wässrige Zwischenprodukt II einer erfindungsgemäßen Extraktion zur Abtrennung von darin enthaltenen organischen Aldehyden unterworfen wird. Das aus der Kondensationszone I herausgeführte wässrige Zwischenprodukt I wird dagegen einer kristallisativen Abtrennung von darin enthaltener Acrylsäure unterworfen (diese Verfahrensweise empfiehlt sich insbesondere dann, wenn das wässrige Zwischenprodukt I zwischengelagert werden musste). Zum Zweck einer solchen kristallisativen Abtrennung können grundsätzlich alle (z.B. die in der DE-A 19838845 und die in der DE-A 102005015637 genannten) bekannten Kristallisationsverfahren angewendet werden (vgl. z.B. EP-A 616998, WO 2006/092415 und WO 2006/092405). Dazu gehören neben den Verfahren der Schichtkristallisation (dynamisch (z.B. Fallfilmkristallisation oder im durchströmten gekühlten Rohr) und/oder statisch) insbesondere das Verfahren der Suspensionskristallisation. Letzteres ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Gebildetes Acrylsäuresuspensionskristallinat und verbliebene Mutterlauge können z.B. durch Zentrifugieren voneinander getrennt werden. Durch nachfolgendes Waschen des beim Zentrifugieren verbliebenen Kristallinatkuchens mit vorab abgetrennter Acrylsäureschmelze kann die Trennung zwischen Mutterlauge und Kristallinat verbessert werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Trennung zwischen verbliebener Mutterlauge und gebildetem Acrylsäuresuspensionskristallinat mit Hilfe einer Waschkolonne durchgeführt (vorzugsweise mit einer dynamischen Waschkolonne und besonders bevorzugt mit einer hydraulischen Waschkolonne), wie es z.B. die Schriften WO 01/77056, WO 03/078378 und WO 02/055469 empfehlen. Im Übrigen kann in diesem Zusammenhang auch von den Lehren der WO 0209839, DE-A 10036881, WO 2004/035514, DE-A 10122787, DE-A 10122788, DE-A 10223058, DE-A 102007055086, DE-A 102005018702, DE-A 10242746, DE-A 102008040340, DE-A 102008042009, DE-A 102008042010, DE-A 102009000987 und DE-A 102010030279 Gebrauch gemacht werden. Die abgetrennte Mutterlauge kann anschließend in eine oder mehrere der verschiedenen Trennzonen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise (z.B. in die Absorptionszone I, in die Kondensationszone I, in eine wahlweise mitverwendete Kondensationszone II, in eine wahlweise mitverwendete Kühlzone und/oder in die Absorptionszone II) rückgeführt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die verbliebene Mutterlauge in die Absorptionszone I rückgeführt und z.B. dem wässrigen Absorptionsmittel I als ein Bestandteil desselben zugeführt. Die abgetrennten Reinacrylsäurekristalle können nachfolgend mit dem aus dem wässrigen Zwischenprodukt II gewonnenen wässrigen Raffinat II zu einer erfindungsgemäßen wässrigen Zielproduktlösung zusammengeführt werden.

Anstelle einer kristallisativen Abtrennung von Acrylsäure aus wässriger Zwischenproduktlösung I kann auch eine rektifikative Abtrennung angewendet werden, bei der die enthaltenen

Aldehyde vorab der Rektifikation an sogenannte Aldehydfänger gebunden werden, wie es z.B. in der DE-A 10138101 und in der DE-A 10220494 (in Spalte 15) empfohlen wird.

5 Eine Zwischenlagerung von wässrigem Zwischenprodukt I, wässrigem Zwischenprodukt II, wässrigem Raffinat I, wässrigem Raffinat II, wässrigem Raffinat III und/oder wässriger Zielproduktlösung wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich bei möglichst niederen Temperaturen, vorzugsweise jedoch oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes vornehmen (vorzugsweise wird man die Zwischenlagerung unter Magerluft vornehmen).

10 Im Normalfall enthält das beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Partialoxidaionszone als Ergebnis der in dieser durchgeführten heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxi-
dation der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung erzeugte Produktgasgemisch als Nebenprodukt gebildetes CO₂ (Kohlendioxid). Dies ist darauf zurückzuführen, dass es in der
15 Partialoxidaionszone in der Regel in geringem Umfang auch zu Vollverbrennung von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und/oder der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung kommt.

Zusätzlich kann CO₂ beim erfindungsgemäßen Verfahren auch bereits dem die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxi-
20 dationszone als verdünnend wirkendes Inertgas zugeführt worden sein (dies z.B. auch als Bestandteil von im Kreis geführtem Restgasgemisch II oder Restgasgemisch III).

Dieses Kohlendioxid kann, wie bereits beschrieben, beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Absorptionszone II aus dem diese durchströmenden Restgasgemisch I heraus überwiegend bis vollständig in die dort als Absorptionsmittel II eingesetzte wässrige Alkalibase aufgenommen und im sich in der Absorptionszone II bildenden wässrigen Absorbat II in nennenswertem Umfang als darin vorwiegend gelöst vorliegendes Alkalicarbonat und/oder Alkali-
25 kalihydrogencarbonat gebunden werden (insbesondere im Fall der Anwendung eines erhöhten Mengenverhältnisses MV* in der Absorptionszone II). Zusätzlich kann bereits die als
30 Absorptionsmittel II eingesetzte wässrige Alkalibase Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat enthalten.

Beim Zusammenführen von wässrigem Zwischenprodukt I und wässrigem Zwischenprodukt II oder von wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II kann es daher beim erfindungsgemäßen Verfahren durch chemische Reaktion von im wässrigen Zwischenprodukt I bzw.
35 im wässrigen Raffinat I enthaltener Säure (z.B. Acrylsäure) mit im wässrigen Zwischenprodukt II bzw. im wässrigen Raffinat II enthaltenem Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat zu einer ausgeprägten Rückbildung von gasförmigem CO₂ kommen, das aus dem beim Zusammenführen entstehenden Gemisch weitgehend ausgegast werden kann. Erfindungsgemäß vorteilhaft wird dann eine solche CO₂-Ausgasung von solchem wässrigem
40 Zwischenprodukt III oder von solchem wässrigem Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II durchgeführt (als vorteilhafte Begleiterscheinung geht mit einer sol-

chen CO₂-Ausgasung (insbesondere im Fall einer CO₂-Ausgasung von wässrigem Zwischenprodukt III) zusätzlich ein Freistrippen von in der Flüssigphase noch enthaltenem Acrolein einher).

- 5 In anwendungstechnisch besonders einfacher Weise kann eine CO₂-Ausgasung in einem Behälter vorgenommen werden, in welchem die auszugasende Flüssigkeit gerührt wird. Durch Verringerung des Arbeitsdrucks und/oder durch Anhebung der Temperatur kann eine CO₂-Ausgasung gefördert werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird man die CO₂-Ausgasung im Wesentlichen ausschließlich durch entsprechende Temperaturerhöhung be-
10 günstigen, weshalb an dieser Stelle beheizbare Rührbehälter bevorzugt eingesetzt werden. Typischerweise wird die Temperatur der wie beschrieben auszugasenden Flüssigkeit im Bereich von 95 bis 115°C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 110°C gehalten.

- 15 Grundsätzlich kann die CO₂-Ausgasung auch dadurch unterstützt werden, dass ein inertes Strippgas durch die auszugasende Flüssigkeit geleitet wird. Als solches kann z.B. molekularer Stickstoff, Luft oder Magerluft (an molekularem Stickstoff angereicherte Luft) verwendet werden. Molekularer Sauerstoff enthaltendes Strippgas wäre an dieser Stelle erfindungsgemäß bevorzugt, da molekularer Sauerstoff sowohl auf Acrylsäure als auch auf in wässrigem Medium gelöstes Alkaliacrylat polymerisationsinhibierend wirkt. Insgesamt ist eine mit-
20 tels Strippgas unterstützte CO₂-Ausgasung erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

- Mit dem bei der CO₂-Ausgasung anfallenden CO₂-haltigen Abgas kann grundsätzlich wie mit Restgasgemisch II bzw. Restgasgemisch III verfahren werden. D.h., einerseits kann es z.B. durch Verbrennen entsorgt werden. Andererseits kann CO₂-haltiges Abgas auch als
25 Kreisgas zum Zweck der inerten Verdünnung des Reaktionsgaseingangsgemischs wiederverwendet werden. In der Regel enthält das CO₂-haltige Abgas auch noch Wasser und Acrylsäure. Es kann daher in gleicher Weise wie Restgasgemisch II vorab seiner Verbrennung und/oder Kreisgasrückführung auch noch einer Kondensation unterworfen werden, um in ihm enthaltenes Wasser und Acrylsäure als wässrige Acrylsäurelösung auszukondensieren.
30 Das dabei erhaltene wässrige, Acrylsäure enthaltende, Kondensat kann anschließend wieder in die auszugasende und/oder bereits ausgegaste Flüssigkeit rückgeführt werden. Um Verluste an Acrylsäure zu vermeiden, kann das noch Wasser und Acrylsäure enthaltende „CO₂-Abgas“ aber auch zusätzlich zum Produktgasgemisch aus der Partialoxida-
35 tionszone in die Absorptionszone I geführt werden.

- Eine möglichst weitgehende CO₂-Ausgasung von derartigem wässrigem Zwischenprodukt III ist beim erfindungsgemäßen Verfahren insofern vorteilhaft, als dadurch eine spätere Ausgasung im Verlauf der nachfolgenden Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt III vermieden wird, was einen ungestörten Verlauf der Phasentrennung in Raffinat III und Extrakt III
40 begünstigt. Nach beendeter CO₂-Ausgasung ist es in der Regel zweckmäßig, im wässrigen Zwischenprodukt III aus Gründen der Polymerisationsinhibierung durch z.B. Hindurchleiten von Luft oder Magerluft molekularen Sauerstoff zu lösen (vorzugsweise bis zur Sättigung).

Ein derartiger Gehalt an gelöstem molekularem Sauerstoff ist beim erfindungsgemäßen Verfahren für alle Acrylsäure und/oder Alkaliacrylat enthaltenden wässrigen Phasen aus Stabilitätsgründen vorteilhaft.

- 5 Insbesondere dann, wenn in der Absorptionszone II keine erhöhtes Mengenverhältniss MV^* angewendet wird, kann eine CO_2 -Ausgasung des erzeugten wässrigen Zwischenproduktes II bzw. III häufig entfallen. Dies rührt daher, dass dann in der Regel parallel zur Absorption der Acrylsäure nur eine vergleichsweise limitierte CO_2 -Absorption erfolgt. Im Übrigen kann auch noch im Verlauf der Herstellung von Wasser super absorbierendem Polymerisat (z.B. 10 im Rahmen von Gel Trocknung und/oder Nachvernetzung) noch CO_2 ausgegast werden.

Grundsätzlich kann die erfindungsgemäße Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt I, wässrigem Zwischenprodukt II oder wässrigem Zwischenprodukt III in gleicher Weise ausgeführt werden.

15

- Zur Durchführung der Extraktion kommen alle für Flüssig-Flüssig-Extraktionen bekannten Extraktionsvorrichtungen in Betracht (vgl. auch die Spalten 12/13 in der DE-A 10220494). In diesen wird eine möglichst große Berührungsfläche (Phasengrenzfläche) zwischen dem jeweiligen wässrigen Zwischenprodukt als Extraktionsgut und dem mit diesem unter den Extraktionsbedingungen nicht homogen mischbaren organischen Extraktionsmittel geschaffen. Dazu wird üblicherweise eine (aus ihr wird die disperse Phase) der beiden Flüssigphasen in der anderen Flüssigphase (sie bildet die zusammenhängende Phase) zerteilt (z.B. mit Hilfe 20 eines Rührers oder eines statischen Mixers). Die Zerteilungsform sind häufig kleine Tröpfchen. Nach erfolgtem Stoffübergang vom Extraktionsgut in das Extraktionsmittel wird die (z.B. zu Tropfen, deren Längsausdehnung vorteilhaft im Bereich von 1 bis 10 mm, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 5 mm liegt) zerteilte Flüssigphase wieder zu einer homogenen Phase zusammengeführt. Bei ausreichender Differenz der Massendichten (g/cm^3 oder kg/m^3) von verbliebenem wässrigem Raffinat und gebildetem organischem Extrakt kann diese Zusammenführung durch die Schwerkraft angetrieben werden (das Gesamtvolumen der 25 in der Kolonne befindlichen dispersen Phase ist normalerweise geringer als jenes der in der Kolonne befindlichen kontinuierlichen Phase). Diese Verfahrensweise ist erfindungsgemäß bevorzugt.

30

- Im Fall einer geringeren Differenz der Massendichte kann die Zusammenführung auch mittels Zentrifugieren durch die einwirkende Zentrifugalkraft angetrieben werden. Auch kann 35 zum Zweck der beschriebenen Zusammenführung die Überlagerung eines elektrischen Feldes zweckmäßig sein.

35

- Im einfachsten Fall wird als Extraktionsvorrichtung beim erfindungsgemäßen Verfahren eine 40 Kombination aus einem Mischer und einem Abscheider verwendet. Als Mischer kommen sowohl statische Mischer als auch gerührte Behälter in Betracht. Zum Rühren derselben können alle gängigen Rührer eingesetzt werden. Beispielhaft genannt seien Scheibenrühr-

40

rer, Impellererührer, Kreuzbalkenrührer, Gitterrührer, Blattrührer, Ankerrührer, Schaufelrührer, Propellerrührer, Wendelrührer und Mehrstufen-Impuls-Gegenstrom-Rührer. Bei mehrstufigen Rührern sind mehr als ein Rührer an einer gemeinsamen Achse übereinander oder hintereinander angebracht. Vorzugsweise wird ein zweistufiger Impellerrührer verwendet.

5

Als Abscheider kommen Absetzbehälter jedweder Art in Betracht. Bevorzugt werden als Absetzbehälter liegende Behälter verwendet. Beim diskontinuierlichen Betrieb können Mischer und Abscheider miteinander verschmelzen. D.h., Mischen und Abscheiden erfolgen im selben Behälter.

10

Vorzugsweise wird die Extraktion jedoch kontinuierlich betrieben. In diesem Fall erfolgt der Übergang des zu extrahierenden Stoffes (der Aldehyde) aus der Abgeberphase (aus dem wässrigen Zwischenprodukt) in die Aufnehmerphase (in das organische Extraktionsmittel (in das organische Lösungsmittel)) im Mischer, dem beide Flüssigphasen kontinuierlich zugeführt werden. Die Trennung der beiden normalerweise eine unterschiedliche Massendichte aufweisenden Phasen (z.B. durch die Schwerkraft) erfolgt in einem vom Mischer räumlich abgesetzten Abscheider, dem das im Mischer kontinuierlich erzeugte Gemisch aus beiden Phasen kontinuierlich zugeführt wird. Im Fall einer ausreichenden Differenz der Massendichten ist dies in zweckmäßiger Weise ein Absetzbehälter. Durch im Absetzbehälter quer zur Strömungsrichtung angebrachte Einbauten kann die Auftrennung des Zulaufs aus dem Mischer in die spezifisch schwerere und in die spezifisch leichtere Phase im Absetzbehälter gefördert werden. Als Einbauten kommen dabei prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht. Diese können beispielsweise Lochbleche, Platten, Packungen und/oder Schüttungen sein. Unter den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Satteln, Top-Pak etc. oder Geflechten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Lochbleche in Kombination mit Schüttungen. Die Verweilzeit im Absetzbehälter beträgt typisch 0,05 bis 2 h. Das wässrige Raffinat und das organische Extrakt werden aus dem Abscheider kontinuierlich herausgeführt.

15

20

25

30

Normalerweise realisiert eine aus einem Mischer und einem Abscheider bestehende Vorrichtung eine theoretische Trennstufe. Ist eine solche zum Erreichen der erfindungsgemäßen Zielsetzung nicht ausreichend, wird im diskontinuierlichen Betrieb das verbliebene wässrige Raffinat nochmals mit frischem Extraktionsmittel extrahiert u.s.w..

35

Im kontinuierlichen Betrieb kann man zur Verbesserung der Trennwirkung mehrere Mischer-Abscheider-Vorrichtungen zu einer Kaskade hintereinanderschalten. Anwendungstechnisch zweckmäßig werden dann Extraktionsgut und Extraktionsmittel mit Hilfe von Pumpen im Gegenstrom durch die Kaskade geführt. Prinzipiell können die Mischer-Abscheider-Einheiten einer solchen Kaskade (vielfach auch Batterie genannt) aber auch im Gleich- bzw. Kreuzstrom geschaltet sein.

40

In der Regel ist für die erfindungsgemäßen Zwecke eine im Gegenstrom betriebene Kaskade, die nicht mehr als fünf Mischer-Abscheider-Einheiten umfasst, ausreichend. Vielfach genügen bereits entsprechend betriebene Kaskaden aus vier oder drei Mischer-Abscheider-Einheiten.

5

In einer Mischer-Abscheider-Einheit kann im Rahmen einer erfindungsgemäßen Extraktion als Abscheider auch eine Zentrifuge eingesetzt werden. Derartige Einheiten werden als Zentrifugalextraktoren bezeichnet. Erfindungsgemäß geeignete Zentrifugalextraktoren sind z.B. der Podbielniak-Extraktor und der Lurgi-Westfalia Extraktor.

10

Bevorzugt wird man die erfindungsgemäß durchzuführende Extraktion eines wässrigen Zwischenproduktes jedoch in einer kontinuierlich betriebenen Extraktionskolonne durchführen, die üblicherweise trennwirksame Einbauten aufweist und der die beiden Phasen mittels Pumpen zugeführt werden. Grundsätzlich können zur Verbesserung der Trennwirkung auch mehr als eine Extraktionskolonne hintereinandergeschaltet betrieben werden.

15

Die spezifisch schwere Phase (beim erfindungsgemäßen Verfahren häufig das zu extrahierende wässrige Zwischenprodukt) wird der Extraktionskolonne an deren oberem Ende und die spezifisch leichtere Phase (beim erfindungsgemäßen Verfahren häufig das organische Extraktionsmittel) wird der Extraktionskolonne an deren unterem Ende kontinuierlich zugeführt (in der Regel mit Hilfe entsprechender Verteilersysteme jeweils über den Kolonnenquerschnitt gleichmäßig verteilt). In der Kolonne bewegen sich beide Phasen unter dem Einfluss der Schwerkraft im Gegenstrom zu einander. Die spezifisch leichtere Phase steigt in der Extraktionskolonne auf und die spezifisch schwere Phase sinkt in der Extraktionskolonne nach unten.

20

25

Grundsätzlich kann sowohl die spezifisch schwerere als auch die spezifisch leichtere Flüssigphase die disperse Phase und die jeweils andere Phase die kontinuierliche Phase sein. Erfindungsgemäß bevorzugt wird das wässrige Zwischenprodukt als disperse Phase und das organische Extraktionsmittel als kontinuierliche Phase ausgeführt. Dies ist erfindungsgemäß insofern vorteilhaft (insbesondere im großtechnischen Betrieb), als im Fall einer auftretenden unerwünschten radikalischen Polymerisation von im wässrigen Zwischenprodukt gelöster Acrylsäure und/oder gelöstem Alkaliacrylat selbige normalerweise im betroffenen wässrigen Tröpfchen lokal begrenzt verläuft.

30

35

Wird die spezifisch leichtere der beiden Phasen dispergiert (liegt also diese in Tropfenform vor), so erfolgt die Phasentrennung in einem am Kopf der Extraktionskolonne befindlichen Trennbereich. Dieser kann dann einen gegenüber dem sonstigen Kolonnenquerschnitt vergrößerten Querschnitt aufweisen und koaleszenzfördernde Einbauten enthalten. Die in ihm abgeschiedene spezifisch leichtere Phase wird (als Kopfprodukt) kontinuierlich aus der Kolonne geführt.

40

Im umgekehrten Fall, bei dem die spezifisch schwerere Phase dispergiert wird, findet die Phasentrennung im Sumpf der Extraktionskolonne statt. Dieser Bereich kann dann einen gegenüber dem sonstigen Kolonnenquerschnitt vergrößerten Querschnitt aufweisen und koaleszenzfördernde Einbauten enthalten. Die in ihm abgeschiedene spezifisch schwerere Phase wird (als Sumpfprodukt) kontinuierlich aus der Kolonne geführt. Regler oder Siphonrohre regeln den Auslauf dabei jeweils so, dass vorab der Auslaufstelle eine Trennschicht zwischen spezifisch leichter und spezifisch schwerer Phase gehalten wird und der Flüssigkeitsstand in der Extraktionskolonne im Wesentlichen konstant bleibt. Ist die disperse Phase die spezifisch schwerere, erfolgt ihre Zufuhr vorteilhaft unterhalb der Trennschicht in die Kolonne. Ist die disperse Phase die spezifisch leichtere, erfolgt ihre Zufuhr vorteilhaft oberhalb der Trennschicht in die Kolonne. Grundsätzlich kann die Phasentrennung aber auch jeweils in außerhalb der Trennkolonne angebrachten Nachabscheidern vorgenommen werden.

Die kontinuierliche Phase wird am jeweils entgegengesetzten Ende der Extraktionskolonne aus selbiger herausgeführt.

Als trennwirksame Einbauten einer Extraktionskolonne kommen für die erfindungsgemäße Extraktion Packungen, Füllkörperschüttungen und/oder Siebböden in Betracht, wie sie auch in Rektifikationskolonnen eingesetzt werden. Ihnen fällt die Aufgabe zu, einem vorzeitigen Zusammenfließen der dispersen, der zerteilten Phase entgegenzuwirken und/oder entlang der Längsachse der Extraktionskolonne eine mehrfache Wiederholung von Zerteilen und Zusammenführen der dispersen Phase zu ermöglichen. Für die erfindungsgemäße Extraktion besonders bevorzugt sind Extraktionskolonnen mit Energieeintrag, durch den die Vervielfachung von Vermischen und Abscheiden entlang der Längsachse der Extraktionskolonne gefördert wird.

Erfindungsgemäß geeignete Extraktionskolonnen, die mit Packungen (insbesondere strukturierte bzw. geordnete) und/oder Füllkörperschüttungen beschickt sind, können sowohl mit als auch ohne Energieeintrag betrieben werden. Unter den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. bevorzugt. Für erfindungsgemäß zu verwendende Extraktionskolonnen besonders geeignete Packungen sind z.B. Packungen der Julius Montz GmbH in D-40705 Hilden, wie z.B. die Packung Montz-Pak B1-350. Vorzugsweise verwendet man gelochte strukturierte Packungen. Packungskolonnen mit geordneten Packungen sind dem Fachmann an sich bekannt und z.B. in Chem.-Ing. Tech. 58 (1986) Nr. 1, S. 19-31 sowie in der Technischen Rundschau Sulzer 2/1979, S. 49 ff, der Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft in CH-Winterthur beschrieben.

Bei einer mit Packungen und/oder Füllkörperschüttungen befüllten Extraktionskolonne ohne Energieeintrag ist die Extraktionskolonne bei der Inbetriebnahme anwendungstechnisch zweckmäßig mit der kontinuierlichen Phase befüllt und die disperse Phase wird über Verteiler zugeführt. Als solche können z.B. Ringverteiler, Kammverteiler oder Sternverteiler einge-

5 setzt werden. Bei diesen handelt es sich im Wesentlichen um Rohre, die z.B. sternförmig auseinanderlaufen, und aus denen die disperse Phase ausströmt und vertropft. Sie eignen sich insbesondere zum zerteilten Zuführen der spezifisch schwereren Flüssigphase. In der Regel erstrecken sich die Verteilerrohre über die jeweilige Querschnittslänge der normalerweise kreiszylindrischen Extraktionskolonne und haben einen einheitlichen Rohrquerschnitt. Sie weisen über ihre Länge (in der Regel kreisförmige) Austrittsöffnungen (Bohrungen) auf, die normalerweise einen identischen Querschnitt aufweisen. Wird die disperse Phase am Kopf der Kolonne zugeführt, weisen die Austrittsöffnungen zweckmäßigerweise nach unten. Wird die disperse Phase am Sumpf der Kolonne zugeführt, weisen die Austrittsöffnungen zweckmäßigerweise nach oben. Der Durchmesser (die Längsausdehnung) der vorgenannten Durchtrittsöffnungen wird üblicherweise 1 bis 10 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm und vielfach 2 bis 5 mm betragen. Dementsprechend resultieren Tropfengrößen mit Längsausdehnungen die im selben Bereich liegen und für erfindungsgemäße Extraktionen günstig sind (Längsausdehnung = längste gradlinige Verbindung zweier auf der Oberfläche befindlicher Punkte).

20 Alternativ kann zum Zerteilen der dispersen Phase auch ein Siebboden verwendet werden, durch den hindurch sie in die Kolonne geführt und vertropft wird. Die Stromstärken von im weiteren Verlauf zugeführter/abgeführter kontinuierlicher Flüssigphase und disperser Flüssigphase werden dann so gewählt, dass sich ein stationärer Betriebszustand einstellt, bei dem das Verhältnis von in der Extraktionskolonne befindlichem Gesamtvolumen V_K an kontinuierlicher Phase zu in der Extraktionskolonne befindlichem Gesamtvolumen V_D an in der Extraktionskolonne befindlicher disperser Phase zweckmäßig im Bereich $V_K : V_D = 10:1$ bis $1,1:1$, vorzugsweise $5:1$ bis $1,5:1$ liegt (diese Verhältnisse sind generell von Vorteil beim erfindungsgemäßen Betrieb erfindungsgemäßer Extraktionskolonnen).

30 Das Material der Packungen und/oder Füllkörperschüttungen sollte (wie ganz generell von trennwirksamen Einbauten in Extraktionskolonnen) so gewählt werden, dass diese von der kontinuierlichen Flüssigphase gut und von der dispersen Flüssigphase schlecht bzw. nicht benetzt werden, da andernfalls die Tröpfchen der dispersen Phase an den Packungen und/oder Füllkörpern vorzeitig zusammenlaufen können und die beiden Flüssigphasen sich dadurch mit verminderter Extraktionswirkung im Gegenstrom aneinander vorbeibewegen. Bildet das zu extrahierende wässrige Zwischenprodukt bei seiner erfindungsgemäßen Extraktion die disperse Phase (was im Fall einer großtechnischen Durchführung bevorzugt ist), sind trennwirksame Einbauten aus Teflon® bzw. mit Teflon beschichtete trennwirksame Einbauten erfindungsgemäß bevorzugt. Das gleiche gilt für die zur Zerteilung dieser dispersen Phase dann eingesetzten Verteiler.

40 Anstelle von Teflon können auch andere Kunststoffe verwendet werden.

Bildet bei der erfindungsgemäßen Extraktion das organische Extraktionsmittel die disperse Phase und das wässrige Zwischenprodukt die kontinuierliche Phase, hat sich Keramik für die trennwirksamen Einbauten und Verteiler bewährt.

5 Einbauten und Verteiler aus Metall können in nachteiliger Auswirkung sowohl vom wässrigen Zwischenprodukt als auch vom organischen Extraktionsmittel benetzt werden. In der Regel benetzt wässriges Zwischenprodukt Edelstahl jedoch besser. Sieht man von den trennwirksamen Einbauten ab, wird die Extraktionseinheit für die erfindungsgemäße Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt (wie auch die übrigen apparativen Einheiten für das
10 erfindungsgemäße Verfahren) aus dem DIN Werkstoff 1.4571 (nach DIN EN 10020) gefertigt. Alternativ können auch die in der US 6966973 B2 und US 6441228 B2 empfohlenen Werkstoffe verwendet werden. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die erfindungsgemäß relevanten flüssigen Phasen neben Acrylsäure auch Glyoxal enthalten. Vorzugsweise wird in diesem Fall gleichzeitig gemäß der Lehre der DE-A 102010042216 polymerisationsinhibiert.
15

Als mit Packungen und/oder Füllkörperschüttungen beschickte Extraktionskolonnen mit Energieeintrag kommen für die erfindungsgemäß durchzuführende Extraktion insbesondere Rührkolonnen in Betracht, wie sie Bild 369a in „Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, W.R.A. Vauck und H.A. Müller, Verlag Theodor Steinkopf, 4. Auflage, Dresden
20 1974“ (in dieser Schrift als „Quelle I“ bezeichnet) schematisch zeigt. In diesen Kolonnen wechseln gerührte, an trennwirksamen Einbauten im Wesentlichen freie Kolonnenabschnitte (Mischzonen) mit ungerührten, mit Packungen und/oder Füllkörperschüttungen beschickten Kolonnenabschnitten (Ruhezonen) in Strömungsrichtung einander ab. Der Energieeintrag erfolgt durch das Rühren. Durch ihn wird immer wieder neue Grenzfläche für den Stoffübergang geschaffen. Anwendungstechnisch zweckmäßig sitzen alle Rührer auf einer von oben nach unten durch die Extraktionskolonne geführten gemeinsamen Welle.

Alternativ zu Rührkolonnen können für die erfindungsgemäße Extraktion eines wässrigen Zwischenproduktes I, II oder III als mit Energieeintrag betriebene Extraktionskolonnen aber auch Drehscheibenkolonnen eingesetzt werden, wie sie Bild 369b in Quelle I schematisch zeigt. Diese Extraktionskolonnen weisen keine gegeneinander übersichtlich abgegrenzten (ausgeprägten) Misch- und Ruhezonen mehr auf. D.h., die Teilvorgänge „Mischen“ und „Trennen“ laufen nicht mehr räumlich aufgelöst ab. Üblicherweise ist die kreiszylindrische
30 Einhüllende dieser Extraktionskolonnen auf ihrer Innenwand mit Statorringen ausgerüstet. Eine zentral in der Mitte des Kolonnenquerschnitts von oben nach unten geführte Welle trägt dann Rotorscheiben in der Art, dass jeweils zwischen zwei Statorringen eine Rotorscheibe rotiert. Die rotierenden Rotorscheiben, die auch gelocht sein können, bewirken den Mischeffekt.

40 Für die erfindungsgemäßen Zwecke geeignete Rühr- oder Drehscheibenkolonnen sind z.B. die RDC (rotating disc contactor)-Kolonne, die ARD (asymmetrical rotating disc)-Kolonne,

die Kühni-Kolonne (gerührte Kolonne gemäß Bauart nach Kühni) und der QVF-Rührzellenextraktor.

Des Weiteren sind für die erfindungsgemäße Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt Siebbodenkolonnen besonders gut geeignet. Diese können in Querstromsiebbodenkolonnen und in pulsierte Siebbodenkolonnen unterschieden werden. Letztere sind für die erfindungsgemäße Zwischenproduktextraktion besonders bevorzugt.

Eine schematische Abbildung einer Querstromsiebbodenkolonne zeigt Bild 369c in Quelle I. Die kontinuierliche Phase wird in diesen über Schächte von einem Siebboden zum nächsten Siebboden geführt und nur die disperse Phase wird auf Grund der Massendichtedifferenz zwischen beiden Flüssigphasen durch die Durchtrittsöffnungen (in der Regel Löcher, d.h. kreisrunde Durchtrittsöffnungen) der Siebböden gedrückt und dabei immer wieder von neuem dispers zerteilt.

Bei den pulsierten Siebbodenkolonnen handelt es sich um Extraktionskolonnen mit Energieeintrag. In ihnen werden beide Phasen durch die Durchtrittsöffnungen (in der Regel Löcher, d.h., kreisrunde Durchtrittsöffnungen) im Siebboden geführt. D.h., die Siebböden weisen hier keine Schächte auf. Dadurch wird beim Aufwärtshub der Pulsation die spezifisch leichtere Phase nach oben durch die Löcher des Siebbodens gedrückt, beim Abwärtshub entsprechend die spezifisch schwerere nach unten. Diejenige der beiden Phasen, die in der Kolonne insgesamt das geringere Volumen auf sich vereint, bildet normalerweise die disperse Phase. Als Pulsator wird meist eine Kolbenpumpe eingesetzt. Diese sitzt normalerweise am unteren Ende der pulsierten Siebbodenkolonne und ist mit dem Kolonneninnenraum fluidleitend verbunden. Durch periodische Hin- und Herbewegung des Verdrängers (Kolbens) der Kolbenpumpe wird die gesamte Flüssigkeitssäule oszillierend (pulsierend) in der pulsierten Siebbodenkolonne auf- und abbewegt, wobei der Hub (die Amplitude) nicht kleiner sein darf, als die Dicke der Siebböden und in der Regel nicht größer ist, als 75% des Abstands zweier aufeinanderfolgender Siebböden. Auf diese Weise werden beide Flüssigphasen periodisch zum Durchströmen der Siebbodenlöcher gezwungen. Die spezifisch leichtere Flüssigphase beim Aufwärtshub und die spezifisch schwerere Flüssigphase beim Abwärtshub. Es wird so die disperse Zerteilung periodisch erneuert.

Alternativ zur oszillierenden Auf- und Abbewegung der gesamten Flüssigkeitssäule können auch die Siebböden in der Kolonne selbst auf und ab bewegt werden, wie es z.B. in der Karr-Kolonne der Fall ist.

Abschließend sei noch festgehalten, dass für die erfindungsgemäße Extraktion des wässrigen Zwischenprodukts auch Extraktionskolonnen eingesetzt werden können, die mit Anstaupackungen als trennwirksame Einbauten beschickt sind (z.B. mit Alpha PACK® DSP). Dabei handelt es sich um Packungen, bei denen am oberen oder am unteren Ende eine „Disperser Plate“ (ein Siebboden) angebracht ist. Bildet die spezifisch schwerere Phase die

disperse Phase, ist diese Plate am oberen Ende der Packung angebracht, ist die spezifisch leichtere Phase die disperse Phase, ist diese Plate am unteren Ende der Packung angebracht. Zwischen zwei übereinander angebrachten Packungen ist jeweils ein an Einbauten freier Trennraum belassen. Derartige Extraktionskolonnen werden anwendungstechnisch zweckmäßig ebenfalls pulsierend betrieben.

Selbstredend können auch reine Füllkörperkolonnen und reine Packungskolonnen pulsierend betrieben werden. Bei keine Ablaufschächte aufweisenden Siebbodenkolonnen ist der pulsierende Betrieb zwingend.

Die erfindungsgemäße Extraktion eines wässrigen Zwischenprodukts I, II oder III zum Zweck der Aufnahme von in selbigem gelöst enthaltenem Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd in das organische Extraktionsmittel ist normalerweise mit keiner ausgeprägten Wärmetönung verbunden. Vor diesem Hintergrund bedarf es keiner Temperierung der Extraktionskolonne. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird sie in der Regel nach außen thermisch isoliert. Großtechnisch wird sie vorteilhaft aus Edelstahl mit Wanddicken von 5 bis 20 mm gefertigt.

Die Temperatur, mit der das wässrige Extraktionsgut und das organische Extraktionsmittel der Extraktion zugeführt werden, kann im Bereich von 1 bis 80°C liegen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird sie 20 bis 50°C und besonders bevorzugt 25 bis 35°C betragen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Extraktionsgut und Extraktionsmittel der erfindungsgemäßen Extraktion des wässrigen Zwischenprodukts mit gleicher Temperatur zugeführt. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der Unterschied beider Temperaturen nicht mehr als 20°C betragen. Häufig wird der vorgenannte Temperaturunterschied $\geq 0^\circ\text{C}$ und $\leq 15^\circ\text{C}$ oder $\geq 0^\circ\text{C}$ und $\leq 10^\circ\text{C}$ betragen.

Handelt es sich beim zu extrahierenden wässrigen Zwischenprodukt um wässriges Zwischenprodukt III, das zuvor einer thermisch unterstützten CO₂-Ausgasung unterworfen wurde, ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, selbiges vorab seiner Extraktion in einem indirekten Wärmeaustauscher abzukühlen. Das gleiche gilt, wenn als organisches Extraktionsmittel aus dem abgetrennten organischen Extrakt nachfolgend z.B. rektifikativ abgetrenntes Extraktionsmittel in die Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt rückgeführt wird.

Das Verhältnis $M_o : M_z$ von der Extraktionskolonne zugeführtem Massenstrom M_o [kg/h] an organischem Extraktionsmittel zu der Extraktionskolonne zugeführtem Massenstrom M_z [kg/h] an wässrigem Zwischenprodukt (an wässrigem Extraktionsgut) kann beim erfindungsgemäßen Verfahren 0,1 bis 10, vorteilhaft 0,1 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 betragen.

Die Anzahl theoretischer Trennstufen einer für die erfindungsgemäße Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt geeigneten Extraktionskolonne kann 1 bis 15 betragen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird sie 3 bis 10 und besonders bevorzugt 4 bis 8 betragen.

5 Normalerweise wird der Dampfdruck in der Extraktionskolonne im Wesentlichen Atmosphärendruck (ca. 1,01 bar) sein.

10 Lediglich im Fall der Verwendung eines vergleichsweise flüchtigen organischen Extraktionsmittels wird der Dampfdruck in der Extraktionskolonne nennenswert oberhalb von Atmosphärendruck liegen. Diese Verfahrensweise ist jedoch erfindungsgemäß weniger bevorzugt. In den Flüssigphasen liegt üblicherweise im Wesentlichen Förderdruck vor, der bis zu 6 bar betragen kann.

15 Im Übrigen gelten für die erfindungsgemäße Extraktion von wässrigem Zwischenprodukt die Ausführungen auf den Seiten 718 bis 738 der Quelle I in entsprechender Weise.

20 Als organische Extraktionsmittel kommen für den Zweck der Aldehydextraktion aus wässrigem Zwischenprodukt I, II oder III im Wesentlichen alle organischen Lösungsmittel in Betracht, die unter den Extraktionsbedingungen (üblicherweise im Temperaturbereich 1 bis 80°C) mit dem wässrigen Zwischenprodukt eine Mischungslücke aufweisen. Unter anderem eignen sich als organische Extraktionsmittel somit solche organischen Lösungsmittel, deren Löslichkeit in Wasser bei 20°C und Normaldruck weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% ist (die Mengenangabe ist jeweils auf die resultierende Lösung bezogen).

25 Bevorzugt werden unter diesen diejenigen, deren Massendichte in kg/m³ sich von der Massendichte (ebenfalls in kg/m³) des zu extrahierenden Extraktionsgutes (des wässrigen Zwischenproduktes) um ≥ 10 kg/m³, vorzugsweise um ≥ 15 oder ≥ 25 kg/m³, besonders bevorzugt um ≥ 30 oder ≥ 40 kg/m³ und ganz besonders bevorzugt um ≥ 50 kg/m³ unterscheidet (bezogen auf den bei der Extraktion angewandten Druck und die bei der Extraktion angewandte Temperatur (die Extraktionsbedingungen)). In der Regel wird der vorgenannte Massendichteunterschied jedoch 300 kg/m³ nicht überschreiten. Meist wird er ≤ 250 kg/m³, teilweise sogar ≤ 200 kg/m³ oder ≤ 150 kg/m³ betragen.

35 Des Weiteren ist es für das erfindungsgemäße Verfahren günstig, wenn die dynamische Viskosität des organischen Extraktionsmittels unter den Extraktionsbedingungen kleiner als die dynamische Viskosität des zu extrahierenden wässrigen Zwischenproduktes ist.

40 Dies führt dann, wenn das wässrige Zwischenprodukt die disperse Phase und das organische Extraktionsmittel die kontinuierliche Phase ist, zu einem beschleunigten Stoffaus-

tausch zwischen den beiden Phasen und ermöglicht bei gleichem Trennergebnis letztlich kürzere Kolonnen.

5 Dynamische Viskositäten des organischen Extraktionsmittels unter den Extraktionsbedingungen von ≤ 1 mPa·s, besser $\leq 0,9$ mPa·s sind daher erfindungsgemäß bevorzugt. In der Regel wird die dynamische Viskosität des organischen Extraktionsmittels unter den Extraktionsbedingungen nicht weniger als 0,3 mPa·s betragen. Grundsätzlich kann die dynamische Viskosität des organischen Extraktionsmittels für wässriges Zwischenprodukt I, II oder III unter Extraktionsbedingungen bis zu 100 mPa·s betragen. D.h., es kommen auch solche Extraktionsmittel in Betracht, deren dynamische Viskosität unter den Extraktionsbedingungen > 1 mPa·s bis 50 mPa·s, oder 2 bis 10 mPa·s beträgt.

15 Weiterhin ist es für die Aldehydextraktion aus wässrigem Zwischenprodukt günstig, wenn unter den Extraktionsbedingungen die Grenzflächenspannung zwischen den beiden fluiden Phasen vergleichsweise hoch ist.

20 Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das organische Extraktionsmittel keine Aminogruppe $-NH_2$, keine Sulfonsäuregruppe $-SO_3$, keine Carboxylgruppe $-COOH$ und keine Anhydridgruppe $-COOCO-$ aufweist. Ferner sollte sich das organische Extraktionsmittel unter den Extraktionsbedingungen mit Wasser möglichst nicht chemisch umsetzen (d.h., hydrolysestabil sein) und in Wasser bzw. im wässrigen Zwischenprodukt I, II oder III eine möglichst geringe Löslichkeit aufweisen.

25 Vor dem Hintergrund des bisher Gesagten kommen für die Aldehydextraktion aus wässrigem Zwischenprodukt als erfindungsgemäß geeignete Extraktionsmittel unter anderem in Betracht:

- aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol und Diphenyl,
- alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Cumol,
- halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Monofluorbenzol,
- paraffinische Kohlenwasserstoffe (lineare, verzweigte oder cyclische) wie z.B. C_6 - bis C_{16} -Alkane wie Hexan, Heptan, Oktan und Cyclohexan, oder C_{10} - bis C_{14} -Alkane wie Tetradekan,
- technische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether und Benzinfraktionen,
- halogenierte paraffinische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chloroform, Dichlormethan, Chlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlorpropan, wie z.B. 1,3-Dichlorpropan und 1,2-Dichlorpropan, sowie Trichlorethan,

- Alkylether und Arylether aromatischer Kohlenwasserstoffe wie z.B. 2,4-Di-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-Butylphenol, Anisol und Diphenylether,
- aliphatische und cycloaliphatische Ether mit wenigstens 4 C-Atomen wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Diisopropylether, Di-n-butylether und Ethyl-tert.-butylether,
- 5 - aromatische Carbonylverbindungen wie Benzophenon,
- aliphatische und cycloaliphatische Ketone mit wenigstens 5 C-Atomen wie Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Methylisoamylketon, Diethylketon, Ethylpropylketon, Ethylbutylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon und Trimethylcyclohexanon,
- 10 - Ester von aliphatischen C₁-C₄-Monocarbonsäuren und C₁-C₆-Alkanolen oder Cycloalkanolen und mit vorzugsweise insgesamt 4 bis 10, besonders bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen wie Isobutylformiat, Ethylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Isoamylacetat, Cyclohexylacetat, n-Hexylacetat, Isobutylpropionat, Isobutylbutyrat und Isobutylisobutytrat,
- halogenierte und/oder arylsubstituierte Alkanole wie z.B. Hexafluoro-2-phenyl-2-propanol,
- 15 und
- die Di-alkylester von aliphatischen, olefinischen und aromatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Maleinsäurediethylester, Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester.

Selbstverständlich können als organisches Extraktionsmittel für den erfindungsgemäß relevanten Zweck auch Gemische aus den vorgenannten Extraktionsmitteln eingesetzt werden. Beispielhaft genannt sei die eutektische Mischung von 2,4-Di-tert.-Butylphenol (40 Gew.-%) und 2,6-Di-tert.-Butylphenol (60 Gew.-%), Mischungen aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie Gemische bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl (ein solches Gemisch ist im Handel z.B. als Diphyl® käuflich zu erwerben), sowie, bezogen auf das Gemisch, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat. Aber auch langkettige Monoalkancarbonsäuren wie z.B. 2-Ethylhexansäure, Octansäure, Nonansäure und/oder Decansäure können als für den erfindungsgemäßen Zweck geeignete Extraktionsmittel eingesetzt werden.

Unter den vorgenannten Extraktionsmitteln sind für den erfindungsgemäß relevanten Zweck das 1,3-Dichlorpropan, das 1,2-Dichlorpropan, das 1,1-Dichlorethan und das eutektische Gemisch aus 2,4-Di-tert.-Butylphenol und 2,6-Di-tert.-Butylphenol bevorzugte Extraktionsmittel. Als erfindungsgemäß besonders bevorzugte Extraktionsmittel haben sich in Extraktionsversuchen Diphyl, Toluol, Chlorbenzol, Fluorbenzol und Benzol erwiesen.

Da die Extraktionsmittel so ausgewählt sind, dass sie bei der Extraktion die im wässrigen Zwischenprodukt enthaltenen Aldehyde Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furfural (vor allem die beiden letztgenannten) möglichst gut, Acrylsäure und deren konjugierte Base gleichzeitig aber möglichst schlecht bzw. nicht aufnehmen, verbleiben wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Acrylsäure die im wässrigen Zwischenprodukt normalerweise auch enthaltenen Be-

standteile Propionsäure und deren konjugierte Base, Ameisensäure und deren konjugierte Base sowie Essigsäure und deren konjugierte Base im Rahmen der erfindungsgemäßen Aldehydextraktion zusammen mit der Acrylsäure und deren konjugierter Base im wässrigen Raffinat.

5

10

15

20

An ein wie beschrieben durchgeführtes Verfahren der Herstellung von wässrigem Raffinat I, oder von wässrigem Raffinat III, oder von einem Gemisch von wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II (dieses Gemisch kann vorab der radikalischen Polymerisation wahlweise einer CO₂-Ausgasung unterzogen werden) kann sich unmittelbar ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließen, das die im jeweiligen wässrigen Raffinat enthaltene Acrylsäure und deren konjugierte Base in ein Polymerisat einbaut (alternativ kann das jeweilige wässrige Raffinat in entsprechender Weise wie in den Schriften WO 2005/049543, DE-A 2006045089 und DE-A 102006045088 beschrieben in einem Vorratsbehälter (Lager-tank) bei Temperaturen von z.B. 25°C und unter Magerluftüberschichtung bevorratet werden). D.h., die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Raffinate können unmittelbar zur Herstellung radikalischer Polymerisate (durch radikalische Initiierung erzeugter Polymerisate) verwendet werden. Dabei kann vor, während und/oder nach der Polymerisation weitere Alkalibase, deren wässrige Lösung (wässrige Alkalibase) und/oder Wasser zugesetzt werden.

25

30

Wahlweise können diese Zusatzstoffe (ein möglicher Zusatzstoff ist auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)) Comonomere umfassen. Dies sind von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedene, in der Regel ebenfalls einfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit vorzugsweise guter Wasserlöslichkeit wie z.B. Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Amide der genannten Säuren, Alkalimetallsalze der genannten Säuren, Ammoniumsalze der genannten Säuren, Monohydroxyalkylester von Acrylsäure, Monohydroxyalkylester von Methacrylsäure, N-Vinylformamid etc..

35

40

Die Comonomeren können aber auch einfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit schlechter Wasserlöslichkeit wie Styrol, (Meth)acrylsäureester einwertiger Alkohole, Acrylnitril, Methacrylnitril sowie Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat sein. Ist der Anteil der in Wasser schlecht löslichen Monomeren bezogen auf die im Reaktionsgemisch insgesamt enthaltenen Monomeren (radikalisch polymerisierbaren, wenigstens einfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen) groß, erhält man im Rahmen der radikalischen Polymerisation z.B. eine wässrige Polymerisatdispersion, ist der Anteil klein, wird in der Regel eine wässrige Polymerisatlösung erhalten.

Häufig beträgt die Gesamtmenge an von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen Monomeren im Polymerisationsreaktionsgemisch, bezogen auf die enthaltene Gesamtmenge an Monomeren, ≤ 40 mol-%, oder ≤ 30 mol-%, oder ≤ 20 mol-%, bzw. ≤ 10 mol-%, oder ≤ 5 mol-%.

5

Das Vorstehende trifft auch auf den Fall einer radikalischen Polymerisation mit dem Ziel einer Herstellung von wässrige Lösungen super absorbierendem Polymerisat zu, bei dem geringe bzw. verschwindende Comonomerenanteile bevorzugt sind. Es handelt sich dabei um vernetztes und deshalb im Wesentlichen wasserunlösliches Polymerisat.

10

Solche Polymerisate sind dadurch zugänglich, dass das wässrige Reaktionsgemisch für die radikalische Polymerisation neben Acrylsäure und deren konjugierter Base sowie wahlweise von den genannten Comonomeren (deren Mengenanteil vorzugsweise gering und besonders bevorzugt verschwindend ist), eine geringe Menge wenigstens eines sogenannten Kernvernetzers zugesetzt enthält. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen. Beispiele geeigneter Kernvernetzer (auch Innenvernetzer genannt) sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyalkylenglykolen mit relativen (auf ^1H bezogenen) Molmassen von 100 bis 1500, Trimethylolpropantrimethacrylat, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder mit Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, insbesondere die vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid. Weitere Beispiele für geeignete Innenvernetzer finden sich im Stand der Technik (z.B. in der WO 2006/05373 auf den Seiten 9 und 10, sowie in der WO 03/002623 und in der DE-A 10220494).

15

20

25

In der Regel enthält das wässrige Reaktionsgemisch für die radikalische Polymerisation, bezogen auf sein Gewicht, 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% wenigstens eines Kernvernetzers. Bezogen auf die im Polymerisationsreaktionsgemisch enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure, deren konjugierter Base und den Comonomeren enthält das Reaktionsgemisch häufig 0,001 bis 5 mol-%, oder 0,005 bis 2 mol-%, bevorzugt 0,05 bis 0,2 mol-% wenigstens eines Innenvernetzers (Kernvernetzers).

30

Darüber hinaus enthält das wässrige Reaktionsgemisch normalerweise wenigstens einen Polymerisationsinitiator zugesetzt, durch den die radikalische Polymerisation ausgelöst wird (grundsätzlich kann die radikalische Polymerisation auch z.B. durch die Einwirkung von Elektronenstrahlen auf das wässrige Reaktionsgemisch ausgelöst werden). Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen wie z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und Redoxinitiatoren eingesetzt werden. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid sowie Natrium- und/oder Kaliumperoxodisulfat. Geeignete organische

35

40

Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid und Cumolhydroperoxid. Weitere geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren finden sich im Stand der Technik (z.B. auf den Seiten 17 und 18 der WO 03/002623 sowie in Spalte 10 der DE-A 10220494). Als Polymerisationsinitiatoren kommen aber auch Photoini-

5 tiatoren in Betracht, die durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung zur Radikalbildung angeregt werden. Hierbei kann es sich um α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispielhaft genannt seien Benzophenon-Derivate.

In typischer Weise enthält das Reaktionsgemisch für die radikalische Polymerisation, bezogen auf die in ihm enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure, deren konjugierter Base, von diesen beiden verschiedene Comonomeren und deren konjugierte Basen sowie Kernver-

10 netzern (d.h., bezogen auf die enthaltene Monomeresgesamtmenge), 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% wenigstens eines Polymerisationsinitiators zugesetzt. Im Einzelnen kann die radikalische Polymerisation

15 eines wie beschrieben zusammengesetzten wässrigen Reaktionsgemischs z.B. so, wie es in den Schriften WO 2008/009599, EP-A 1237937, DE 60012108 T2, EP-A 0372706, WO-99/42494, WO 01/38402, WO 03/002623, US 2010/0041549 A1 und WO 2006/053731 so-

20 wie dem in diesen Schriften und dem in der vorliegenden Anmeldung sonstigen zitierten Stand der Technik ausgeführt ist, durchgeführt werden. Als Ergebnis der radikalischen Polymerisation wird im Regelfall ein Gel erhalten, das noch von dem die Polymerisation umge-

25 benden wässrigen Medium gebunden aufweist.

Durch Trocknen des Gels bei Temperaturen von in typischer Weise 80 bis 250°C, oder 120°C bis 200°C und nachfolgendes Mahlen, wird ein feinteiliges Polymerisatpulver erhalten, das bereits wässrige Lösungen super zu absorbieren vermag.

25

Absorptions- und Retentionsverhalten des Superabsorbers werden üblicherweise durch Oberflächenachvernetzung der vorgenannten Polymerisatpulverpartikel zusätzlich verbessert (vgl. DE-A 10220494). Als Oberflächenachvernetzer kommen dabei Verbindungen in

30 Betracht, die mit funktionellen Gruppen des im Pulver vorliegenden Polymerisats (z.B. mit Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppen) reagieren können. Üblicherweise besprüht man die Polymerisatpartikel mit wenigstens einer Lösung wenigstens eines Nachvernetzers in einem inerten Lösungsmittel wie Wasser, einwertigem Alkohol, mehrwertigem Alkohol oder einem Gemisch aus wenigstens zwei der vorgenannten Substanzen. Zur Auslösung bzw. Be-

35 schleunigung der Oberflächenachvernetzung (z.B. einer diese bewirkenden Kondensationsreaktion) werden die wie beschrieben an ihrer Oberfläche besprühten Polymerisatpartikel bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise von 115 bis 190°C gehalten. Beispielhaft genannt seien als Nachvernetzer Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-

40 Propandiol, 1,4-Butandiol und Glycerin sowie Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie Methylendis(N-methylol-methacrylamid). Weitere geeignete Nachvernetzer finden sich im Stand der Technik (vgl. z.B. WO 03/002623, WO 2006/053731, US 2010/0041549, US

2008/0119626 und WO 2008/009599, sowie den in diesen Schriften und in der vorliegenden Anmeldung sonstigen zitierten Stand der Technik).

5 Auch kann die radikalische Polymerisation des wässrigen Reaktionsgemischs durch Tropfenpolymerisation erfolgen, wie es die WO 2008/009599 beispielhaft beschreibt. Polymerisation und Trocknung erfolgen hier einander überlagernd.

10 Aufgrund der im Rahmen der Geltrocknung sowie der am Rahmen der Nachvernetzung angewandten vergleichsweise hohen Temperaturen (die Geltrocknung erfolgt darüber hinaus üblicherweise von einem Gas durchströmt), wird in erfindungsgemäß hergestelltem wässrigem Raffinat II, oder Raffinat III, oder einem Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II, das jeweils die Grundlage des Reaktionsgemischs für die radikalische Polymerisation bildet, in geringen Mengen enthaltenes organisches Extraktionsmittel normalerweise im Rahmen von Trocknung und/oder Nachvernetzung aus dem gebildeten Polymerisat entfernt, weshalb eine Entfernung eines solchen Extraktionsmittelgehalts von wässrigem Raffinat vorab der radikalischen Polymerisation nicht unabdingbar ist.

20 Selbstverständlich kann eine solche Vorababtrennung aber auch vergleichsweise einfach vorgenommen werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die vergleichsweise geringen Mengen an in erfindungsgemäß erzeugtem wässrigem Raffinat enthaltenem organischem Extraktionsmittel adsorptiv (z.B. mittels Aktivkohle als Adsorptionsmittel) abzutrennen. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, das im erfindungsgemäß erzeugten wässrigen Raffinat gelöst verbliebene (erste) organische Extraktionsmittel aus selbigem seinerseits extraktiv abzutrennen. Als (zweites) organisches Extraktionsmittel wird man dazu anwendungstechnisch zweckmäßig ein organisches Lösungsmittel verwenden, dessen Löslichkeit im wässrigen Raffinat sehr viel geringer als diejenige des im wässrigen Raffinat gelöst enthaltenen (ersten) organischen Extraktionsmittels ist. In dieses zweite organische Extraktionsmittel wird man dann aus dem wässrigen Raffinat heraus das in selbigem gelöst verbliebene erste organische Extraktionsmittel aufnehmen. Auf diese Weise kann der Gehalt von wässrigem Raffinat II, oder von wässrigem Raffinat III, oder von einem Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II an organischem Extraktionsmittel mühelos auf den in der US-A 2008/0119626 und US-A 2008/0161512 empfohlenen Bereich von 1 bis 1000 Gew.ppm, bezogen auf das Gewicht des Raffinats, eingestellt werden. Selbstredend kann die Untergrenze von 1 Gew.ppm aber auch leicht unterschritten werden. In der Regel sind für diese Trennaufgabe 1 bis 3 theoretische Trennstufen ausreichend (meistens genügt eine theoretische Trennstufe). Als Beispiele für mögliche zweite organische Extraktionsmittel seien genannt Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Cyclohexan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan, Eicosan, Docosan, Tocosan und Tetracosan.

40

Alternativ kann aber auch der Sachverhalt ausgenutzt werden, dass viele erfindungsgemäß geeignete (erste) organische Extraktionsmittel bei Normaldruck einen vergleichsweise nied-

rigen Siedepunkt aufweisen und/oder in kleinen Mengen mit Wasser vergleichsweise tief siedende Azeotrope bilden (mit Wasserdampf gestrippt werden können).

5 In beiden Fällen kann das erste organische Extraktionsmittel aus dem es gelöst enthaltenen wässrigen Raffinat rektifikativ abgetrennt werden (beispielsweise ist Toluol auf diese Weise vergleichsweise einfach (d.h., mit vergleichsweise geringem Energieaufwand) abtrennbar, was Toluol zu einem erfindungsgemäß besonders bevorzugten ersten organischen Extraktionsmittel macht.

10 Anwendungstechnisch zweckmäßig kann die rektifikative Abtrennung in einer trennwirksamen Einbauten aufweisenden Rektifikationskolonne durchgeführt werden, die lediglich einen Abtriebsteil aufweist. Als trennwirksame Einbauten können zu diesem Zweck grundsätzlich alle für Rektifikationskolonnen im Stand der Technik bekannten und in dieser Schrift bereits mehrfach benannten trennwirksamen Einbauten verwendet werden. Erfindungsgemäß be-
15 vorzuzt wird man Regensiebböden (Dual-Flow-Böden) als trennwirksame Einbauten verwenden.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen kann sich im Bereich von 1 bis 50 bewegen. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird sie 5 bis 20 betragen. Der Lochdurchmesser (der
20 Durchmesser der Durchtrittsöffnungen in den Regensiebböden) wird in der Regel 8 bis 50 mm, vorzugsweise 10 bis 35 mm betragen. Üblicherweise sind die Böden äquidistant angeordnet. Häufig beträgt der Bodenabstand 300 bis 800 mm, vielfach 400 bis 600 mm und häufig 500 mm. Beispielsweise mit Hilfe einer Flüssigkeitsringpumpe wird der Kopfdruck in der Abtriebskolonne anwendungstechnisch zweckmäßig auf einen Wert im Bereich von 0,1
25 bis 1 bar eingestellt (grundsätzlich kann anstelle (alternativ zu) einer Flüssigkeitsringpumpe zur Erzeugung des Unterdrucks in dieser Schrift stets auch ein Dampfstrahler (eine mit Wasserdampf betriebene Strahlpumpe) oder ein Wasserstrahler (eine mit flüssigem Wasserstrahl betriebene Strahlpumpe) eingesetzt werden). Der Sumpfdruck der Kolonne kann dem entsprechend 0,1 bis 5 bar betragen. Der Kolonnenzulauf an wässrigem Raffinat erfolgt
30 vorzugsweise auf deren obersten (theoretischen) Boden. Über innen- und/oder außenliegende indirekte Wärmeaustauscher herkömmlicher Bauart (z.B. Robertverdampfer, Zwangsumlaufrohrbündelwärmeübertrager, Zwangsumlaufrohrbündelentspannungswärmeübertrager, Plattenwärmeübertrager etc.; vgl. z.B. EP-A 854129) und/oder über Doppelwandheizung (als Wärmeträger wird vorteilhaft mit der Abwärme der Partialoxidation gewonnener
35 Wasserdampf verwendet) kann dem Sumpf der Trennkolonne die für die Trennung erforderliche thermische Energie zugeführt werden. Vorzugsweise erfolgt sie über außenliegende Umlaufverdampfer mit Natur- oder Zwangsumlauf. Besonders bevorzugt werden außenliegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf (wahlweise Entspannungs- und/oder Zwangsumlauf) eingesetzt.

40 Ganz generell können beim erfindungsgemäßen Verfahren in allen Fällen wo Verdampfer erforderlich sind vorteilhaft (Acrylsäure und/oder deren konjugierte Base sind aufgrund ihrer Neigung zu unerwünschter Polymerisation potentiell Belag bildende Substanzen) auch

Dünnschichtverdampfer eingesetzt werden (z.B. solche vom Typ Luwa®, oder Sambay®, oder Sako® KV bzw. Sako KH). Anwendungstechnisch zweckmäßig sind insbesondere Sambay-Verdampfer für die erfindungsgemäßen Zwecke geeignet.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete Wärmeübertrager sind u.a. in der WO 2009/133042 und in der DE-A 19539295 beschrieben.

- 10 Mögliche Sumpftemperaturen können 50 bis 100°C betragen. Das wässrige Raffinat kann im Wesentlichen mit derjenigen Temperatur zulaufen, mit der es aus der Aldehydextraktion des wässrigen Zwischenprodukts entnommen wird.

- 15 Aus dem Sumpf der Abtriebskolonne (Strippkolonne) wird das von verbliebenem erstem organischem Extraktionsmittel befreite wässrige Raffinat kontinuierlich herausgeführt und, wie für noch erstes organisches Extraktionsmittel enthaltendes wässriges Raffinat bereits beschrieben, seiner Bevorratung und/oder einem nachfolgenden Verfahren der radikalischen Polymerisation zugeführt.

- 20 Die Dampfphase wird oberhalb des obersten (theoretischen) Bodens kondensiert. Vorzugsweise erfolgt die Kondensation durch indirektes Kühlen. Der diesbezüglich erforderliche indirekte Wärmeaustauscher kann sich auch außerhalb der Abtriebskolonne befinden. Das gebildete Kondensat, dessen Temperatur z.B. 20 bis 40°C betragen kann, wird anwendungstechnisch zweckmäßig einem Phasenscheider zugeführt, aus welchem die sich separierenden Phasen getrennt herausgeführt werden können. Die wässrige Phase wird als Rücklauf in die Abtriebskolonne zurückgeführt (vorzugsweise auf deren obersten (theoretischen) Boden (die oberste theoretische Trennstufe)). Die abgestrippte organische Phase kann als „frisches“ erstes organisches Extraktionsmittel in die Aldehydextraktion(skolonne) rückgeführt und/oder verbrannt werden. Was bei der Kopfkondensation gasförmig verbleibt, wird über die Flüssigkeitsringpumpe normalerweise der Abgasbeseitigung zugeführt. Als Betriebsflüssigkeit enthält die Flüssigkeitsringpumpe anwendungstechnisch zweckmäßig Kondensationsprodukt aus wässriger und/oder organischer Phase (je geringer der Dampfdruck der Betriebsflüssigkeit ist, desto geringere Drucke lassen sich mit einer Flüssigkeitsringpumpe erzeugen). Erfindungsgemäß vorteilhaft werden im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Flüssigkeitsringpumpen wie in der DE-A 10143565 empfohlen betrieben.

- 35 Anstatt dem Kolonnensumpf die erforderliche Trennenergie durch indirekten Wärmeaustausch zuzuführen, kann die Trennenergie durch Einleiten von Heißdampf in die Sumpfflüssigkeit auch auf direktem Weg zugeführt werden. In diesem Fall kann der Bedarf eines indirekten Verdampfers entfallen. Für diesen Zweck kann Wasserdampf mit einem Vordruck von 1,5 bis 100 bar eingesetzt werden (beim Eintritt durch z.B. ein Eintrittsventil in die Strippkolonne entspannt der Wasserdampf auf den Kolonneninnendruck). Dessen Temperatur kann 120°C bis 311°C betragen.
- 40

Eine darüber hinausgehende Unterstützung des Abstrippens von erstem organischem Extraktionsmittel aus dieses gelöst enthaltendem wässrigem Raffinat durch zusätzliches Durchströmen der Rektifikationskolonne mit einem schwer kondensierbaren Gas (z.B. Luft, Magerluft, molekularer Stickstoff) vom Sumpf zum Kopf der Kolonne ist in der Regel nicht erforderlich. Im Übrigen wird die Abtriebskolonne nach außen thermisch isoliert betrieben.

Bei den im Rahmen der erfindungsgemäßen Abtrennung der Aldehyde Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd aus wässrigem Zwischenprodukt II, oder III, oder I und II, anfallenden organischen Extrakten II, bzw. III, bzw. I und II, ist es wirtschaftlich zweckmäßig, das in diesen enthaltene Extraktionsmittel von diesen wieder abzutrennen, und in die erfindungsgemäße Extraktion rückzuführen. Erfindungsgemäß vorteilhaft kann diese Abtrennung rektifikativ in einer wenigstens einen Verstärkungs- und wenigstens einen Abtriebsteil umfassenden Rektifikationseinheit durchgeführt werden. Die Rektifikationseinheit kann von an sich bekannter Bauart sein. Üblicherweise ist sie als eine trennwirksame Einbauten aufweisende Rektifikationskolonne ausgeführt, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind (vgl. z.B. DE-A 10336386 und DE-A 102010001228). Als solche trennwirksame Einbauten kommen prinzipiell alle für Rektifikationen gängigen trennwirksamen Einbauten in Betracht. Dazu zählen insbesondere Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Unter den Stoffaustauschböden sind Glockenböden, Siebböden (z.B. Zwangssiebböden bzw. Regensiebböden (Dual-Flow-Böden)), Ventilböden (z.B. mit feststehendem Ventil oder als Ventiltellerböden) und/oder Thormannböden bevorzugt. Unter den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Berl- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten besonders geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird man für die rektifikative Auftrennung des Extraktes Packungen als trennwirksame Einbauten für die Rektifikationskolonne einsetzen. Diese können geordnete und/oder ungeordnete Packungen sein. Ungeordnete Packungen sind in einem gasdurchlässigen Behältnis befindliche Schüttungen aus definiert geformten Körpern. Diese können Ringe, Zylinder, Satteln oder ähnliches sein. Zur Verringerung des Druckverlustes bei gleichzeitiger Intensivierung des Dampfphasen-Flüssigphasen Kontaktes durch vergrößerte Oberflächen sind die Seitenflächen der Körper vielfach aufgebrochen. Auf diese Weise entstehen sehr komplexe Gebilde wie z.B. der Hiflow-Ring oder Hiflow-Sättel.

Geordnete Packungen weisen in der Regel einen geringeren Druckverlust bei gleichzeitig höherer Trennleistung auf. Bei solchen Packungen werden Metallgewebe oder Bleche so gefaltet und/oder gewickelt, das es zu einer intensiven Lenkung des Dampfes und der Flüssigkeit und damit verbunden zu einem intensiven Kontakt beider kommt. Durch weitere Strukturierung der Oberfläche und durch Anbringung von Löchern werden sowohl die Benetzbarkeit der Packungsoberfläche als auch der Stoffaustausch zusätzlich erhöht. Erfindungsgemäß eignen sich für die relevante rektifikative Auftrennung insbesondere Packungen der Fa. Montz, z.B. Montz-Strukturpackungen Typ B1, Typ A3, Typ BSH, Typ M und Typ MN.

Die für die rektifikative Auftrennung erforderliche thermische Energie kann dem Sumpf der Rektifikationskolonne über innen- und/oder außen liegende indirekte Wärmeaustauscher herkömmlicher Bauart (z.B. Dünnschichtverdampfer, Robertverdampfer, Zwangsumlaufrohrbündelwärmeübertrager, Zwangsumlaufrohrbündelentspannungswärmeübertrager, Plattenwärmeübertrager etc.; vgl. z.B. EP-A 854129) und/oder über Doppelwandheizung (als Wärmeträger wird vorteilhaft mit der Abwärme der Partialoxidation gewonnener Wasserdampf verwendet) zugeführt werden. Für den Fall der Verwendung einer Rektifikationskolonne mit vergleichsweise großem Kolonnenquerschnitt empfiehlt sich der Einsatz mehrerer Verdampfer (indirekter Wärmeübertrager), die in Reihe oder parallel geschaltet sind. Vorzugsweise werden in diesem Fall 2 bis 4 indirekte Wärmeaustauscher (Verdampfer) parallel betrieben. Der Einsatz von Zwangsumlaufentspannungsverdampfern ist an dieser Stelle erfindungsgemäß bevorzugt.

Verfahrenstechnisch lassen sich zwei erfindungsgemäß bevorzugte Grenzfälle einander gegenüber stellen. Im ersten Fall weist das für die Aldehydextraktion des wässrigen Zwischenproduktes eingesetzte organische Extraktionsmittel (z.B. Diphyl®) bei Normaldruck (1,01 bar) einen Siedepunkt auf, der höher als derjenige von Benzaldehyd beim entsprechenden Druck liegt.

In diesem Fall wird das aus der Aldehydextraktion kontinuierlich herausgeführte organische Extrakt der Rektifikationskolonne in deren Mittelteil oder darunter (jedoch wenigstens 2 (in der Regel bis 5) theoretische Trennstufen oberhalb des Kolonnensumpfes (das ist der Raum unterhalb der untersten Einbaute in der Rektifikationskolonne)) kontinuierlich zugeführt. Da die Aldehydextraktion, wie bereits ausgeführt, bei vergleichsweise mäßigen Temperaturen durchgeführt wird, wird das die Aldehyde gelöste enthaltende organische Extrakt auf seinem Weg von der Extraktion in die Rektifikationskolonne anwendungstechnisch zweckmäßig durch einen indirekten Wärmeübertrager geführt, um seine Temperatur zu erhöhen. Vorteilhaft erfolgt die Temperaturerhöhung auf einen Wert, der im Wesentlichen jenem entspricht, der an der Zufuhrstelle in die Rektifikationskolonne in selbiger vorliegt. Beispielsweise kann diese Temperatur im Bereich 160 bis 190°C, oder im Bereich 170 bis 180°C liegen. Als durch den indirekten Wärmeübertrager simultan hindurchgeführten fluiden Wärmeträger wird man erfindungsgemäß bevorzugt aus der Rektifikationskolonne herausgeführte Sumpfflüssigkeit verwenden. Bei dieser handelt es sich um von den unerwünschten Aldehyden in der Rektifikationskolonne im Wesentlichen befreites organisches Extraktionsmittel. Es kann bei der erfindungsgemäßen Rektifikation mit einer Temperatur von 170 bis 200°C aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne herausgeführt werden. Den vorgenannten indirekten Wärmeübertrager kann es anschließend mit einer Temperatur von 120 bis 130°C verlassen. Um erlittene Extraktionsmittelverluste auszugleichen, kann der den indirekten Wärmeübertrager verlassende Extraktionsmittelstrom mit frischem organischem Extraktionsmittel ergänzt und daran anschließend in die Aldehydextraktion von wässrigem Zwischenprodukt rückgeführt werden. Dabei kann durch weiteren indirekten Wärmeaustausch gegen Kälteträger wie z.B. Wasser, die Temperatur des Extraktionsmit-

telstroms auf dem Rückführweg weiter abgesenkt werden. Selbstverständlich können die Erwärmung von der Rektifikationskolonne zugeführtem organischem Extrakt und die Abkühlung von aus dem Sumpf der Extraktionskolonne herausgeführten, gereinigtem organischen Extraktionsmittel auch in voneinander räumlich getrennten indirekten Wärmeaustauschern mit alternativen Wärme- bzw. Kälte-trägern (z.B. Wasserdampf bzw. Wasser) durchgeführt werden.

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird die rektifikative Aldehydabtrennung im beschriebenen Fall bei mit einer Flüssigkeitsringpumpe vermindertem Kolonnenkopfdruck durchgeführt. Dieser kann z.B. 50 bis 150 mbar bzw. 70 bis 140 mbar betragen. Als Betriebsflüssigkeit für die Flüssigkeitsringpumpe kommen z.B. Kondensationsprodukt oder mit Wasser verdünntes Kondensationsprodukt in Betracht. Der Sumpfdruck ergibt sich aus dem Kopfdruck, der Anzahl und der Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten sowie den fluidodynamischen Erfordernissen der Rektifikation und beträgt häufig 150 bis 250 mbar, oder 160 bis 200 mbar. In der Regel sind 5 bis 10 theoretische Trennstufen in der Rektifikationseinheit (in der Rektifikationskolonne) ausreichend.

Die Kondensation des den Kolonnenkopf erreichenden Leichtsiederstroms kann beispielsweise indirekt in indirekten Wärmeaustauschern (als Kühlmittel können z.B. Oberflächenwasser verwendet werden), die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner besonderen Beschränkung unterliegen, und/oder direkt, beispielsweise in einem als Sprühkühler ausgeführten Quench, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie durch direkte Kühlung. Dazu wird bereits kondensierte Leichtsiederfraktion mittels eines indirekten Wärmeaustauschers gekühlt (typischerweise auf eine Temperatur von 20°C bis 50°C) und das gekühlte Kondensat oberhalb seiner Entnahmestelle im Brüden versprüht.

Dieses Versprühen kann in einem getrennten Apparat oder in der Rektifikationseinheit (in der Rektifikationskolonne) selbst erfolgen. Beim Versprühen in der Rektifikationseinheit ist die Entnahmestelle vorteilhaft als Fangboden ausgebildet. Die direkte Kondensation des Leichtsiederstroms kann auch mehrstufig ausgeführt sein, mit nach oben vorzugsweise abnehmender Temperatur. Durch Einbauten, die die Durchmischung des gekühlten Kondensats mit dem Brüden verbessern, kann die Wirkung der direkten Kühlung gesteigert werden. Hierzu kommen alle in dieser Schrift bereits genannten trennwirksamen Einbauten in Betracht.

Eine Teilmenge an gebildetem Leichtsiederkondensat (das die unerwünschten Aldehyde enthält) wird aus der rektikativen Auftrennung heraus seiner Entsorgung zugeführt. Eine andere Teilmenge wird in der Rektifikationseinheit (in der Rektifikationskolonne) als Rücklauf verwendet. Die Temperatur der Rücklauf flüssigkeit beträgt in typischer Weise 20°C bis 50°C. Die bei der Kopfkondensation gasförmig verbleibenden Bestandteile werden über die Flüssigkeitsringpumpe normalerweise der Abgasbeseitigung zugeführt.

In einer verbesserten Ausführungsform des verfahrenstechnisch ersten erfindungsgemäß bevorzugten Grenzfalls, wird man den Verstärkungsteil der Rektifikationseinheit als eine Seitenabzugskolonne (aus)gestalten. D.h., von einem zwischen Kolonnenkopf und der Zulaufstelle des mit den Aldehyden beladenen organischen Extraktes in die Rektifikationskolonne gelegenen Fangboden wird eine Teilmenge der auf diesem auflaufenden (Rücklauf) Flüssigkeit als Aldehydauslass aus der Rektifikationskolonne herausgeführt.

Von dem dann den Kolonnenkopf noch erreichenden Leichtsiederstrom kann in einer Ausführungsform lediglich eine vergleichsweise geringe, als Rücklaufflüssigkeit benötigte Teilmenge der im Leichtsiederstrom enthaltenen, bei Normaldruck (1,01 bar) einen Siedepunkt $\geq 0^{\circ}\text{C}$ aufweisenden, Bestandteile durch ebenda beschriebene direkte und/oder indirekte Kühlung auskondensiert werden. Der dabei verbleibende, Acrylsäure enthaltende Restgasstrom, kann in diesem Fall, z.B. verdichtend gefördert durch die Flüssigkeitsringpumpe, in wenigstens eine Zone aus der Gruppe bestehend aus Absorptionszone I, Kondensationszone I, Absorptionszone II, einer optionalen Kühlzone und einer optionalen Kondensationszone II, rückgeführt werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig erfolgt die Rückführung überwiegend oder ausschließlich in die Absorptionszone II. Um unerwünschte Kondensation zu vermeiden, kann der Gasstrom vor der Flüssigkeitsringpumpe durch indirekten Wärmeaustausch erwärmt werden.

In einer anderen Ausführungsform wird man die im den Kolonnenkopf noch erreichenden Leichtsiederstrom enthaltenen Bestandteile, die bei Normaldruck einen Siedepunkt von $\geq 0^{\circ}\text{C}$ aufweisen, durch direkte und/oder indirekte Kühlung vergleichsweise quantitativ auskondensieren. Lediglich eine Teilmenge des dabei erzeugten Kondensats wird als Rücklaufflüssigkeit für die Rektifikationskolonne verwendet (der nicht kondensiert verbleibende Reststrom wird über die Flüssigkeitsringpumpe der Abgasentsorgung zugeführt). Die andere Teilmenge des gebildeten Kondensats, das Acrylsäure enthält, kann erfindungsgemäß vorteilhaft in wenigstens eine Zone aus der Gruppe bestehend aus Absorptionszone I, Kondensationszone I, Absorptionszone II, einer optionalen Kühlzone und einer optionalen Kondensationszone II geführt werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig erfolgt die Zuführung überwiegend oder ausschließlich in die Absorptionszone I hinein. In vorteilhafter Weise erfolgt die Rückführung in die Absorptionszone I in das Absorptionsmittel I hinein oder als weiterer Absorptionsmittelstrom. Durch die aufgezeigten Rückfuhrbetriebsweisen können Acrylsäureverluste minimiert werden. In allen beschriebenen Fällen kann der Abtriebsteil der Rektifikationskolonne von Außen begleitbeheizt betrieben werden, um unerwünschte Acrylsäurekondensation an der Kolonneninnenwand zu vermeiden.

Beim zweiten erfindungsgemäß bevorzugten Grenzfall weist das für die Aldehydextraktion des wässrigen Zwischenproduktes eingesetzte organische Extraktionsmittel (z.B. Toluol) bei Normaldruck (1,01 bar) einen Siedepunkt auf, der tiefer als derjenige von Acrylsäure beim entsprechenden Druck liegt.

In diesem Fall wird das aus der Aldehydextraktion kontinuierlich herausgeführte organische Extrakt der Rektifikationskolonne in deren Mittelteil oder darüber (jedoch wenigstens 2 (in der Regel bis 5) theoretische Trennstufen unterhalb des Kolonnenkopfes) kontinuierlich zugeführt. Die Zufuhr erfolgt vorteilhaft ebenfalls mit einer im Wesentlichen auf die an der Zufuhrstelle in der Rektifikationskolonne vorliegende Temperatur erhöhten Temperatur. Am Kolonnenkopf wird vorzugsweise ebenfalls ein unterhalb von Normaldruck liegender Arbeitsdruck eingestellt (dieser kann in typischer Weise (zweckmäßig ebenfalls mit einer Flüssigkeitsringpumpe eingestellt) im Bereich 70 bis 250 mbar liegen). Der Sumpfdruck ergibt sich aus dem Kopfdruck, der Anzahl und der Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten sowie den fluiddynamischen Erfordernissen der Rektifikation und beträgt häufig 200 bis 350 mbar. In der Regel sind 5 bis 10 theoretische Trennstufen in der Rektifikationseinheit (in der Rektifikationskolonne) ausreichend. Am Kopf der Rektifikationskolonne wird man in gleicher Weise wie im Fall des anderen bereits beschriebenen Grenzfalls aus dem ankommenden Leichtsiederstrom die in selbigem enthaltenen, einen bei Normaldruck (1,01 bar) bei Temperaturen $\geq 0^{\circ}\text{C}$ liegenden Siedepunkt aufweisenden Bestandteile weitgehend auskondensieren.

Die nicht kondensierten Bestandteile werden über die Flüssigkeitsringpumpe als Abgasstrom (der einen weiteren Acroleinauslass bildet) der Abgasentsorgung (z.B. durch Verbrennung) zugeführt. Eine Teilmenge des gebildeten (an Aldehyden im Wesentlichen freien) Kondensats wird als Rücklaufflüssigkeit für die Rektifikationskolonne verwendet. Die andere Teilmenge an gebildetem Kondensat, das im Wesentlichen aus dem organischen Extraktionsmittel besteht, kann unmittelbar als „frisches“ Extraktionsmittel in die Aldehydextraktion des wässrigen Zwischenproduktes rückgeführt werden. Die darin enthaltenen Acrylsäureanteile stören nicht.

Die aus dem Kolonnensumpf kontinuierlich herausgeführte Sumpfflüssigkeit weist die unerwünschten Aldehyde angereichert auf und kann unmittelbar entsorgt (z.B. durch Verbrennung) werden. Grundsätzlich kann die die schwerer als Acrylsäure siedenden Aldehyde, aber auch noch Acrylsäure enthaltende Sumpfflüssigkeit alternativ wenigstens teilweise der nachfolgend beschriebenen Acrylsäurerückgewinnung aus der Absorptionszone I herausgeführtem und nicht zur Kühlung von Produktgasgemisch aus der Partialoxidaionszone verwendetem Absorbat I zugeführt werden. Es sei an dieser Stelle auch festgehalten, dass bei allen beschriebenen Rektifikationsvarianten aus Gründen der Polymerisationsinhibition Luft oder Magerluft von unten nach oben durch die Rektifikationskolonne geführt werden kann. Ferner sei darauf hingewiesen, dass im Fall des zweiten beschriebenen Grenzfalls die rektifikative Trennung zwischen Aldehyden und organischem Extraktionsmittel dadurch erleichtert werden kann, dass dem die Aldehyde gelöst enthaltenden organischen Extrakt vorab seiner rektifikativen Behandlung in Analogie zur in der DE-A 10138101 aufgezeigten Verfahrensweise wenigstens ein Aldehydfänger zugesetzt wird. Dieser wandelt durch chemische Reaktion mit den Aldehyden dieselben in Verbindungen mit einem bei noch höheren Temperaturen gelegenen Siedepunkt um. Als solche Aldehydfänger kommen

u.a. Stickstoffverbindungen mit wenigstens einer primären Aminogruppe in Betracht (beispielhaft genannt sei Aminoguanidinhydrogencarbonat, das ein besonders bevorzugter Aldehydfänger ist).

5 In Anlehnung an die in den Schriften DE-A 102007055086, DE-A 10336386, WO
2009/133042, WO 2004/035514 und WO 00/53560 offenbarten Rückspaltungsverfahren, ist
es bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise zweckmäßig, den aus der Absorptionszone
I herausgeführten, neben den Schwersiedern Benzoessäure, Maleinsäure, Phthalsäure und
10 Anhydriden derselben auch Acrylsäure enthaltenden Mengenstrom an Absorbat I, der nicht
als Kühlflüssigkeit für eine Direktkühlung von in der Partialoxidationszone gebildetem Pro-
duktgasgemisch verwendet wird, nicht unmittelbar seiner Entsorgung zuzuführen. Stattdes-
sen wird man diesen aus der Absorptionszone I herausgeführten Anteil an Absorbat I erfin-
dungsgemäß vorteilhaft einer Rückgewinnungseinheit zur Rückgewinnung von darin (von in
diesem) als Monomeres oder als Michael-Addukt an sich selbst enthaltener Acrylsäure zu-
15 führen.

Als Rückgewinnungseinheit kann jeder trennwirksame Einbauten enthaltende oder an
trennwirksamen Einbauten freie trennwirksame Raum verwendet werden. In einer einfa-
chen Ausführungsform wird eine Rückgewinnungskolonne verwendet, die mit den an sich
20 bekannten trennwirksamen Einbauten ausgerüstet sein kann. In der Regel sind hier 1 bis 2
theoretische Trennstufen ausreichend. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Trennauf-
gabe kann auch auf Einbauten und Rücklaufflüssigkeit verzichtet werden.

Der Zulauf an Absorbat I erfolgt durch Pumpen gefördert in den unteren Bereich der Rück-
gewinnungskolonne, vorzugsweise unmittelbar in den Kolonnensumpf hinein. Die Sumpf-
25 temperatur wird zweckmäßigerweise auf einen Wert im Bereich von 140 bis 230°C, vor-
zugsweise auf einen Wert im Bereich von 160°C bis 210°C eingestellt. Die Wärmezufuhr
kann über innen- und/oder außen liegende indirekte Wärmeaustauscher herkömmlicher
Bauart (vgl. WO 2009/133042) und/oder über Doppelwandbeheizung erfolgen. Bevorzugt
30 sind außen liegende Umlaufverdampfer mit Natur oder Zwangsumlauf. Besonders bevor-
zugt sind außen liegende Umlaufverdampfer mit Zwangsumlauf, z.B. Zwangsumlaufent-
spannungsverdampfer (Zwangsumlaufentspannungswärmeübertrager). Auch kommen
Dünnschichtverdampfer für diesen Zweck in Betracht.

35 Der Druck am Kopf der Rückgewinnungskolonne kann sowohl auf einen Wert unterhalb von
Normaldruck (1,01 bar) als auch auf einen Wert oberhalb von Normaldruck eingestellt wer-
den (in der Regel beträgt er nicht mehr als 2 bar und nicht weniger als 200 mbar). Die Ver-
weilzeit in der Rückgewinnungseinheit sollte 0,5 bis 3 h betragen. Die in der Rückgewin-
nungskolonne in die Dampfphase überführte, die Acrylsäure enthaltende, Leichtsiederfrak-
40 tion kann unmittelbar (d.h., ohne Ausbildung von Rücklaufflüssigkeit) in die Absorptionszo-
ne I geführt werden. Wird der Druck am Kolonnenkopf auf einen Wert über Normaldruck
eingestellt, erfolgt die Förderung der Leichtsiederfraktion normalerweise vom Eigendruck

getragen. Wird das aus der Partialoxidationszone herausgeführte Produktgasgemisch beim erfindungsgemäßen Verfahren vorab seiner Zufuhr in die Absorptionszone I in einer Kühlzone abgekühlt, wird man vorgenannte Leichtsiederfraktion jedoch vorzugsweise zusammen mit dem Produktgasgemisch in diese Kühlzone führen. Die im Kolonnensumpf verbleibende Schwersiederfraktion wird ausgeschleust und der Verbrennung zugeführt. Die Verweilzeit im Sumpf der Kolonne wird bevorzugt über die Viskosität des Sumpfrückstandes so geregelt (bevorzugt weist der Sumpf einen Einzug mit verringertem Querschnitt auf (vgl. EP-A 1095685)), dass die entnommene Sumpfflüssigkeit noch pumpfähig ist. Besonders bevorzugt wird die Sumpfflüssigkeit getaktet ausgeschleust und ihrer Entsorgung durch z.B. Verbrennung zugeführt. Zur besseren Förderbarkeit kann die entnommene Sumpfflüssigkeit mit hydrophilen Flüssigkeiten wie organischen Säuren (z.B. Ethylhexansäure, Propionsäure), oder mit Alkanolen wie Ethanol oder Methanol, oder mit Flüssigkeiten wie Dimethylformamid verdünnt werden.

Wie in der WO 2004/035514, der DE-C 2407236, der WO 2010/066601, der WO 2009/133042, der WO 2008/077767 und in der WO 00/53560 beschrieben, kann es erfindungsgemäß zweckmäßig sein, die Acrylsäurerückgewinnung unter Zusatz von Wirkverbindungen (Spaltkatalysatoren) durchzuführen, die die Rückbildung von monomerer Acrylsäure aus Diacrylsäure (Michael-Addukt) erleichtern. Sie können unmittelbar in den Sumpf der Rückgewinnungskolonne gegeben werden. Alternativ können sie aber auch dem der Acrylsäurerückgewinnung zugeführten Anteil an Absorbat I zugesetzt werden. Erfindungsgemäß geeignete Rückspaltkatalysatoren sind z.B. KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, LiOH, Li_2CO_3 und $CaCO_3$. Weitere erfindungsgemäß geeignete Rückspaltkatalysatoren sind insbesondere die Alkali- und/oder Erdalkalisalze von schwachen organischen oder anorganischen Brönstedsäuren wie z.B. Phosphorsäure, Borsäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Mit anderen Worten eignen sich somit als Rückspaltkatalysatoren vor allem Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -borate, -formiate und -acetate. Es können aber als solche Rückspaltkatalysatoren auch quartäre Ammoniumsalze, ein tertiäres Amin oder ein Salz eines solchen tertiärenamins mit einer Brönsted-Säure eingesetzt werden. Unter diesen sind jene bevorzugt, die die WO 2008/077767 empfiehlt. Vorzugsweise wird man die Rückspaltkatalysatoren so wählen, dass sie unter den gewählten Rückgewinnungsbedingungen in der aus dem Sumpf der Rückgewinnungskolonne ausgeschleusten Sumpfflüssigkeit löslich sind. Gemäß US-A 4293347 wirkt sich auch ein Beisein von Dialkylphthalaten vorteilhaft auf die relevante Rückspaltung aus.

Wie in der US-A 5733075 sowie in der DE-A 4101879 beschrieben, lässt sich die Rückspaltung der Acrylsäure-Oligomeren prinzipiell auch ohne Zusatz von Spaltkatalysatoren, d.h., im Wesentlichen rein thermisch durchführen. Diese Verfahrensweise ist erfindungsgemäß bevorzugt. Es können aber auch saure Spaltkatalysatoren mitverwendet werden. Als solche kommen Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder die festen sauren Katalysatoren der JP-A 178949 in Betracht. Anwendungstechnisch zweckmäßig kann auch die Rückgewinnungseinheit von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas

wie z.B. Luft oder Magerluft durchströmt werden. Auch kann die Rückgewinnungseinheit in einer besonders einfachen Ausführungsform ein mit einem (aus Gründen der Beheizbarkeit) Doppelmantel ausgerüsteter Rührreaktor sein, dem ein Spritzschutz aufsitzt (z.B. eine kurze, mit Raschigringen gefüllte Kolonne), über den der die Acrylsäure enthaltende Leichtsiederstrom gasförmig und ohne Rücklauf abgetrennt und unmittelbar in die Absorptionszone I und/oder in die Kühlzone für das Produktgasgemisch der Partialoxidation rückgeführt werden kann.

Grundsätzlich ist es möglich, die in der Acrylsäurerückgewinnungskolonne erzeugte Leichtsiederfraktion einer Gegenstrom-Rektifikation zu unterwerfen, wie es im Verfahren der WO 2004/035514 unabdingbar ist. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht jedoch gerade darin, dass eine solche Gegenstrom-Rektifikation unterlassen werden kann.

Üblicherweise ist auch die Rückgewinnungseinheit aus austenitischem Stahl gefertigt, vorzugsweise aus dem Werkstoff 1.4571 (nach DIN EN 10020).

Selbstverständlich werden beim erfindungsgemäßen Verfahren alle Verfahrensschritte, insbesondere dann, wenn in diese Acrylsäure und/oder deren konjugierte Base enthaltende flüssige Phasen involviert sind, unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren durchgeführt, die einer unerwünschten (vorzeitigen) radikalischen Polymerisation von Acrylsäure und/oder deren konjugierter Base entgegenwirken. Als solche Polymerisationsinhibitoren kommen alle in den in dieser Anmeldung als Stand der Technik einbezogenen Schriften als Polymerisationsretarder für Acrylsäure empfohlenen Inhibitorsysteme in Betracht. Zu diesen zählen insbesondere Alkylphenole wie o-, m- und p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol und 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), Hydroxyphenole wie Hydrochinon, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxyphenol) und Benzochinon, Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, Nitrosophenole wie z.B. para-Nitrosophenol, Alkoxyphenole wie z.B. 2-Methoxyphenol, 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (MEHQ= Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, Tocopherole wie z.B. o-Tocopherol, N-Oxyle wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl (4-OH TEMPO) und 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, aromatische Amine oder Phenylendiamine wie z.B. N,N-Diphenylamin und N-Nitroso-di-phenylamin, Hydroxylamine wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, hypophosphorige Säure und Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. Diphenylsulfid, Methylenblau und Phenothiazin (PTZ), gegebenenfalls jeweils kombiniert mit einem oder mehreren Metallsalzen wie beispielsweise die Chloride, Dithiocarbamate, Sulfate, Salicylate und Acetate von Kupfer, Mangan, Cer, Nickel und Chrom. Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Polymerisationsinhibitoren eingesetzt werden. Auch kann das in der DE-A 102010042216 empfohlene Verfahren zur Polymerisa-

tionshemmung von Acrylsäure angewendet werden. Erfindungsgemäß vorteilhaft (insbesondere bei einer Anwendung von MEHQ; da sich selbiges in einem kontinuierlich betriebenen Verfahren über längere Betriebsdauern verbraucht, muss es kontinuierlich nachdosiert werden) wird in der Regel molekularer Sauerstoff als Co-Inhibitor mitverwendet. In vorteilhafter Weise können die wesentlichen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens bei vergleichsweise niedrig liegenden Temperaturen durchgeführt werden (z.B. die Absorptionszonen I und II, die Kondensationszone I, die Aldehydextraktion, die Kühlzone, die rektifikative Abtrennung von Extraktionsmittel aus wässrigem Raffinat). Dies ist insofern vorteilhaft, als eine Verwendung von MEHQ als Prozessinhibitor in diesen Verfahrensschritten normalerweise ausreichend ist (in einer erfindungsgemäß wahlweise mitbetriebenen Kondensationszone II kann auf eine aktive Inhibierung in der Regel gänzlich verzichtet werden, da sowohl die Betriebstemperatur als auch die Acrylsäuregehalte normalerweise hinreichend niedrig sind). Darüber hinaus können die Einsatzmengen (die sich an den Empfehlungen in der DE-A 10336386 sowie der DE-A 10220494 orientieren können) an Polymerisationsinhibitor vergleichsweise gering gehalten werden. Dies ist insofern vorteilhaft, als im erfindungsgemäß hergestellten „ready mix“ (z.B. wässriges Raffinat III) nur noch in geringsten Mengen enthaltener Polymerisationsinhibitor bei einer nachfolgenden Verwendung des „ready mix“ in einer aktiv initiierten radikalischen Polymerisation nicht mehr spürbar zu stören vermag. Im „ready mix“ noch gelöst enthaltener molekularer Sauerstoff kann vorab einer solchen aktiven radikalischen Polymerisationsinhibierung mit molekularem Stickstoff verdrängt werden. Bei denjenigen Verfahrensschritten, wo erhöhte Temperaturen angewendet werden müssen, wird erfindungsgemäß vorteilhaft mit PTZ co- oder ausschließlich stabilisiert (z.B. in der Acrylsäurerückgewinnungseinheit oder in der Abtrennung eines einen geringeren Siedepunkt (bei Normaldruck) als Benzaldehyd aufweisenden Extraktionsmittels aus dem organischen Extrakt). In der Regel besteht dabei aufgrund des hohen Siedepunktes von PTZ kein Risiko, dass so eingesetztes Phenothiazin in die wässrige Zielproduktlösung verschleppt wird. Wird z.B. in der Kondensationszone I mit PTZ co-inhibiert, so gelangt selbiges in der Regel ebenfalls nicht bis ins wässrige Zielprodukt, da es bei der Aldehydextraktion im Wesentlichen quantitativ ins organische Extraktionsmittel aufgenommen wird. Für eine Co-Inhibierung eignet sich sowohl im Fall von wässrigen Lösungen als auch im Fall von organischen Lösungen mit Vorteil auch 4-OH TEMPO. Da es leichter flüchtig ist als MEHQ, würde es normalerweise im Rahmen einer Wasserdampfstrippung von in wässrigem Raffinat II, III oder I und II verbliebenem und in einer Folgeverwendung desselben störendem organischem Extraktionsmittel mitgestrippt und im Rahmen einer Extraktionsmittelrückführung wiederverwendet.

Als die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung für das Reaktionsgaseingangsgemisch in der Partialoxidationszone kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren vor allem Propan, Propen, Acrolein, Propionsäure, Propanol, Propionaldehyd und/oder Glycerin in Betracht. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte C₃-Vorläuferverbindung ist Propen.

Der Anteil der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung am Reaktionsgaseingangsgemisch kann beim erfindungsgemäßen Verfahren z.B. im Bereich von 4 bis 20 Vol.-%, oder von 5 bis 15 Vol.-%, oder von 6 bis 12 Vol.-% liegen.

5 Normalerweise enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxida-
tionszone, bezogen auf die Stöchiometrie der Partialoxida-
tionsreaktion der wenigstens einen C₃-
Vorläuferverbindung zu Acrylsäure, einen Überschuss an molekularem Sauerstoff, um die
in der Regel oxidischen Katalysatoren wieder zu reoxidieren. Insgesamt wird die Zusam-
mensetzung des Reaktionsgaseingangsgemischs für die Partialoxida-
10 tionszone vorzugswei-
se generell so eingestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen kein zündfähiges Gemisch
vorliegt (vgl. z.B. DE-A 10232482).

Im Übrigen kann das Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxida-
tion zur Herstellung der Acrylsäure in der Partialoxida-
15 tionszone wie im Stand der Technik be-
schrieben durchgeführt werden (vgl. z.B. DE-A 10220494, Spalte 14). In der Regel wird das
Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxida-
tionszone, bezogen auf sein Volumen,
wenigstens 1 Vol.-% Wasser enthalten. Häufig wird der Wassergehalt des Reaktionsgas-
eingangsgemischs, in entsprechender Weise bezogen, 2 bis 30 Vol.-% betragen.

20 Ist die C₃-Vorläuferverbindung z.B. Acrolein, kann die heterogen katalysierte partielle Gas-
phasenoxida-
tion zur Herstellung von Acrylsäure z.B. wie in den Schriften EP-A 609750, EP-
A 700893, WO 00/53559, DE-A 4442346, WO 2004/108267, DE-A 10325488, DE-A
102004021763, DE-A 102004021763 und WO 2008/104577 beschrieben durchgeführt wer-
den.

25 Ist die C₃-Vorläuferverbindung z.B. Glycerin, kann die heterogen katalysierte partielle Gas-
phasenoxida-
tion zur Herstellung der Acrylsäure z.B. wie in den Schriften WO 2007/090991,
WO 2006/114506, WO 2006/073160, WO 2006/114506, WO 2006/092272 sowie WO
2005/073160 beschrieben durchgeführt werden.

30 Ist die C₃-Vorläuferverbindung z.B. Propan, kann die heterogen katalysierte partielle Gas-
phasenoxida-
tion zur Herstellung der Acrylsäure z.B. wie in den Schriften EP-A 608838, DE-
A 19835247, DE-A 10245585, DE-A 10246119, DE-A 102007029053 und DE 60124481 T2
sowie dem in diesen Schriften zitierten Stand der Technik beschrieben durchgeführt wer-
35 den.

Die erfindungsgemäß bevorzugte C₃-Vorläuferverbindung ist Propen. Es wurde auch schon
vorgesprochen, das Propen als C₃-Vorläuferverbindung durch eine der partiellen Gaspha-
senoxida-
40 tion vorgeschaltete Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung von Propan zu erzeu-
gen und das dabei gebildete Propen nachfolgend in Begleitung des bei der Dehydrierung
nicht umgesetzten Propans der heterogen katalysierten Partialoxida-
tion zu Acrylsäure zuzu-
führen. Das Propan bildet in diesem Fall im Rahmen der heterogen katalysierten Propen-

partialoxidation ein inertes Verdünnungsgas, das als solches auch Bestandteil des in der Partialoxidationszone resultierenden Produktgasgemischs ist.

Wird die erfindungsgemäße Verfahrensweise auf ein solches, neben Acrylsäure insbesondere auch Propan enthaltendes, Produktgasgemisch angewendet, resultieren dabei Restgasgemische II bzw. III, die dieses Propan noch enthalten.

Erfindungsgemäß verteilhaft würde ein solches Propan enthaltendes Restgasgemisch II bzw. III dann wenigstens teilweise nicht in das Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidationszone sondern in das Reaktionsgaseingangsgemisch für die dieser vorgeschalteten heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung von Propan zu Propen rückgeführt. Dabei erweist es sich als besonders vorteilhaft, dass das Restgasgemisch II bzw. III in der erfindungsgemäßen Absorptionszone II von CO₂ im Wesentlichen frei gewaschen worden sein kann (insbesondere im Fall einer erfindungsgemäßen Herstellung von wässrigem Zwischenprodukt III unter Anwendung eines erhöhten Mengenverhältnisses MV^{*}).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist deshalb besonders vorteilhaft, wenn der Partialoxidationszone im Fall einer C₃-Vorläuferverbindung „Propen“ eine heterogen katalysierte partielle Dehydrierung von Propan zu Propen vorgeschaltet ist, in der das in der Partialoxidationszone benötigte Propen erzeugt und aus der das so erzeugte Propen ohne Abtrennung von es begleitendem Restpropan in die Partialoxidationszone geführt wird.

Bevorzugte Verfahrensweisen erwachsen deshalb unter anderem dann, wenn in den Verfahren der DE-A 10245585, DE-A 10246119, WO 01/96270, WO 01/96271, WO 2006/2703, DE-A 102004032129, DE-A 102005013039, DE-A 102005056377, DE-A 102005057197, DE-A 102006024901 und DE-A 102005022798 das in diese Verfahren integrierte Verfahren zu Abtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der Propenpartialoxidation durch ein erfindungsgemäßes Abtrennverfahren ersetzt wird (insbesondere durch ein solches, in welchem das Restgasgemisch II bzw. III in der erfindungsgemäßen Absorptionszone II von CO₂ im Wesentlichen frei gewaschen wird).

Handelt es sich beim erfindungsgemäßen Verfahren um eine heterogen katalysierte Partialoxidation von Propen zu Acrylsäure, kann als Propenquelle insbesondere polymer grade Propen oder chemical grade Propen gemäß der DE-A 102004021764 verwendet werden.

Gemäß den Schriften EP-A 257565 und EP-A 253409 ist die Nebenproduktbildung an Essigsäure bei einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure dann besonders ausgeprägt, wenn das Reaktionsgaseingangsgemisch als inertes Verdünnungsgas Wasserdampf enthält (umgekehrt ermöglicht ein an Wasserdampf freies Reaktionsgaseingangsgemisch eine geringe Essigsäurenebenproduktbildung).

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise erweist sich deshalb insbesondere dann als vorteilhaft, wenn das Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidationszone neben 4 bis 20 Vol.-% Propen, oder 5 bis 15 Vol.-% Propen, oder 6 bis 12 Vol.-% Propen wenigstens ($\geq$) 1 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 2 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 3 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 4 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 5 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 7 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 9 Vol.-%, oder $\geq$ 15 Vol.-% H₂O, oder $\geq$ 20 Vol.-% an Wasserdampf enthält. Im Regelfall wird der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs für die Propenpartialoxidation nicht mehr als ($\leq$) 40 Vol.-%, häufig nicht mehr als ($\leq$) 30 Vol.-% betragen.

Aus den Schriften WO 2007/074045 und WO 2007/074044 ist ferner bekannt, dass dann, wenn die für eine Propenpartialoxidation zu Acrylsäure verwendete Propenquelle noch eine geringe Menge an Cyclopropan enthält, die Propionsäurenebenproduktbildung bei der heterogen katalysierten Partialoxidation des Propens zu Acrylsäure besonders ausgeprägt ist (umgekehrt ermöglichen verschwindende Cyclopropangehalte eine Minderung der Propionsäurenebenproduktbildung).

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise erweist sich deshalb insbesondere dann als vorteilhaft, wenn das Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidationszone, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge an Propen, > 0 bis 3 mol-% Cyclopropan enthält.

D.h., das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich z.B. dann in besonderer Weise, wenn das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Menge an Propen, 10 molppb bis 3 mol-%, oder 50 molppb bis 2 mol-%, oder 100 molppb bis 1 mol-%, oder 1 molppm bis 8000 molppm, oder 10 molppm bis 5000 molppm, oder 100 molppm bis 3000 molppm, oder 200 molppm bis 2500 molppm, oder 300 molppm bis 2000 molppm, oder 400 molppm bis 1500 molppm, oder 700 molppm bis 1300 molppm an Cyclopropan enthält.

Weitere Einflussnahmen auf die Propionsäurenebenproduktbildung bei einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von Propen lehren die JP-A 11-35519 und die WO 01/96270.

Eine Minderung der Nebenproduktbildung im Rahmen einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von Propen zu Acrylsäure ermöglicht auch die in der DE-A 102004021764 offenbarte Nachreaktorbetriebsweise.

Im Übrigen kann eine beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Partialoxidationszone durchgeführte heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure wie im Stand der Technik (z.B. in den Schriften DE-A 10353014, WO 2004/007450, DE-A 10360396, DE-A 10336386, DE-A 10313208, DE-A 10313209, DE-A 10351269, DE-A 102004021764, EP-A 990636, EP-A 1106598, DE-A 102004025445, DE-A 102005009891, WO 2007/082827, WO 2004/085369, WO 00/53557, WO 00/53558, DE-A 19927624, DE-A

19948248, DE-A 1995516, DE-A 19955176, WO 2007/074045 und WO 2007/074044) beschrieben durchgeführt werden.

D.h., normalerweise umfasst die Partialoxidaionszone des erfindungsgemäßen Verfahrens im Fall einer heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure zwei Reaktionsstufen 1 und 2 (eine „erste“ Reaktionsstufe und eine „zweite“ Reaktionsstufe). In der ersten Reaktionsstufe wird im Wesentlichen Propen zu Acrolein partialoxidiert und in der zweiten Reaktionsstufe wird im Wesentlichen das in der ersten Reaktionsstufe gebildete Acrolein (normalerweise ohne zuvor vom Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe abgetrennt zu werden) zu Acrylsäure partialoxidiert. Beide Reaktionsstufen können in einem einzigen Reaktor (z.B. einem sogenannten Zwei-Zonen-Rohrbündelreaktor (oder auch „single reactor“) wie er beispielhaft in der US-A 4256783 ausgeführt ist) oder in zwei räumlich hintereinander geschalteten (angeordneten) Reaktoren (z.B. Rohrbündelreaktoren, wie sie z.B. in den Schriften DE-A 4431957 und DE-A 4431949 beschrieben sind) ausgeführt sein, die mit den für die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation erforderlichen Katalysatoren beschickt sind. Die erste Reaktionsstufe weist üblicherweise ein erstes Katalysatorbett (z.B. ein Katalysatorfestbett) auf, dessen Katalysatoren als Aktivmasse wenigstens ein Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetallloxid aufweisen. Die zweite Reaktionsstufe weist in der Regel ein zweites Katalysatorbett (z.B. ein Katalysatorfestbett) auf, dessen Katalysatoren als Aktivmasse ein Mo und V enthaltendes Multimetallloxid aufweisen.

Die Durchführung der Partialoxidation erfolgt dann normalerweise so, dass ein Propen, molekularer Sauerstoff (vorzugsweise in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$) und wenigstens ein von CO_2 und Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Reaktionsgaseingangsgemisch 1 (dies ist das der Partialoxidaionszone zugeführte Reaktionsgaseingangsgemisch) zunächst bei erhöhter Temperatur (diese liegt normalerweise im Bereich 250 bis 490°C, bevorzugt im Bereich 270 bis 450°C bzw. im Bereich 280 bis 420°C und besonders bevorzugt im Bereich 300 bis 380°C) durch das erste Katalysatorbett der ersten Reaktionsstufe geführt wird, so dass sich beim einmaligen Durchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs 1 durch das erste Katalysatorbett ein Propenumsatz von ≥ 80 bzw. ≥ 90 mol-% einstellt. Danach anschließend kann die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemischs 1 wahlweise verringert werden (dies kann durch direkte Kühlung, durch indirekte Kühlung, oder durch direkte und indirekte Kühlung erfolgen) und dem Produktgasgemisch 1 kann wahlweise Sekundärgas in Form von molekularem Sauerstoff, oder von Inertgas (dieses kann CO_2 und/oder Wasserdampf umfassen und/oder davon verschieden sein), oder von Inertgas und molekularem Sauerstoff zugegeben werden. Anschließend wird das Produktgasgemisch 1 als Acrolein, molekularer Sauerstoff (vorzugsweise in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$), Wasserdampf und wenigstens ein von CO_2 und Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltendes Reaktionsgaseingangsgemisch 2 bei erhöhter Temperatur (diese liegt normalerweise im Bereich 180 bis 390°C, bevorzugt im Bereich 200 bis 370°C bzw. im Bereich 200 bis

320°C und besonders bevorzugt im Bereich 220 bis 300°C) durch das zweite Katalysatorbett der zweiten Reaktionsstufe geführt, so dass sich beim einmaligen Durchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs 2 durch das zweite Katalysatorbett ein Acroleinumsatz von ≥ 80 bzw. ≥ 90 mol-% einstellt. In der Regel werden der vorgenannte Propenumsatz $\leq 99,9$ mol-% oder $\leq 99,8$ mol-% und der vorgenannte Acroleinumsatz $\leq 99,99$ mol-% oder $\leq 99,98$ mol-% betragen.

Das die zweite Reaktionsstufe verlassende, die gebildete Acrylsäure (das Zielprodukt) enthaltende Produktgasgemisch 2, bildet das beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Partialoxidationszone gebildete Produktgasgemisch.

In der Regel wird das molare Verhältnis von im Reaktionsgaseingangsgemisch 1 enthaltenem molekularem Sauerstoff zu in diesem Gemisch enthaltenem Propen ≥ 1 und ≤ 3 betragen. Meist liegt dieses Verhältnis bei $\geq 1,3$ und $\leq 2,5$, oft im Bereich $\geq 1,5$ bis $\leq 2,3$.

Die Menge an molekularem Sauerstoff im Reaktionsgaseingangsgemisch 2 wird normalerweise so bemessen, dass das molare Verhältnis von im Reaktionsgaseingangsgemisch 2 enthaltenem molekularem Sauerstoff zu in diesem Gemisch enthaltenem Acrolein $\geq 0,5$ bis ≤ 2 , häufig $\geq 0,75$ bis $\leq 1,5$ beträgt.

Günstig ist es, wenn das Produktgasgemisch 2 noch bis zu 5, bzw. bis zu 3 Vol.-% molekularen Sauerstoff enthält.

Abgesehen von in Restgasgemisch II bzw. Restgasgemisch III noch enthaltenem molekularem Sauerstoff, der gegebenenfalls (wahlweise) bei Kreisgasfahrweise in die Partialoxidationszone rückgeführt wird (im Rahmen der Partialoxidation nicht umgesetztes Propen würde als Bestandteil von Restgasgemisch II bzw. III mitrückgeführt), wird als Quelle für den im Reaktionsgaseingangsgemisch 1 bzw. im Reaktionsgaseingangsgemisch 2 enthaltenen molekularen Sauerstoff normalerweise Luft verwendet. Es kann aber auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft oder reiner molekularer Sauerstoff als Sauerstoffquelle verwendet werden.

In der Regel enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren 3 bis 25 Vol.-%, vielfach 5 bis 20 Vol.-%, und meist 6 bis 13 Vol.-% Propen.

Der Wasserdampfgehalt des Reaktionsgaseingangsgemischs 1 kann ≥ 0 bis 40 Vol.-%, häufig 1 bis 25 Vol.-%, oder 3 bis 15 Vol.-%, oder 5 bis 10 Vol.-% betragen.

Darüber hinaus wird das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 normalerweise wenigstens ein von CO₂ und Wasserdampf verschiedenes inertes Verdünnungsgas aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen in einem Mengenanteil, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgaseingangsgemischs 1, von 30 bis 90 Vol.-%, häufig

40 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Vol.-% oder 60 bis 85 Vol.-%, sowie besonders bevorzugt 70 bis 85 Vol.-% oder 75 bis 85 Vol.-% aufweisen.

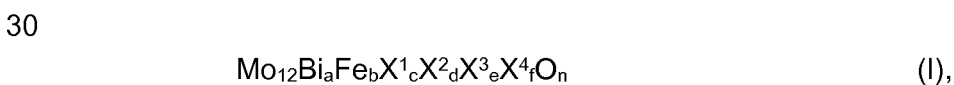
5 Selbstverständlich kann das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 auch bereits CO₂ als inertes Verdünnungsgas enthalten. Dessen Anteil wird jedoch, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgaseingangsgemischs 1, erfindungsgemäß vorteilhaft nicht mehr als 20 Vol.-%, oder nicht mehr als 15 Vol.-%, oder nicht mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 7 Vol.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Vol.-% oder nicht mehr als 4 Vol.-% betragen. Selbstverständlich kann der CO₂-Anteil am Reaktionsgaseingangsgemisch 1 aber
10 auch oberhalb der vorgenannten Werte liegen.

Enthält das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 erhöhte Volumenanteile an CO₂, kann der Volumenanteil des wenigstens einen von CO₂ und H₂O verschiedenen inertem Verdünnungsgases am Reaktionsgaseingangsgemisch 1 vergleichsweise gering sein. In Extremfällen kann er weniger als 1 Vol.-%, oder sogar weniger als 0,1 Vol.-% betragen. Erfindungsgemäß darf er jedoch nicht verschwindend sein. D.h., CO₂ kann auch das bei weitem überwiegende von H₂O verschiedene Inertgas im Reaktionsgaseingangsgemisch 1 sein. Allerdings ist ein solches Verfahren erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

20 Beispielsweise kommen alle in den Schriften WO 2007/074045 und WO 2007/074044 aufgeführten Zusammensetzungen für Reaktionsgaseingangsgemische 1 auch für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht.

25 Für die erste Reaktionsstufe geeignete Katalysatoren, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid ist, können dem zitierten Stand der Technik (z.B. der WO 02/24620 und der DE-A 19855913) entnommen werden.

Eine Vielzahl ihrer Mo, Fe und Bi enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel I,



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

35 X¹ = Nickel und/oder Kobalt,
X² = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
X³ = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
X⁴ = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

40 a = 0,5 bis 5,
b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

- d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,
e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,
f = 0 bis 10, und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen
5 Elemente in I bestimmt wird,

subsumieren.

Das Vorgenannte gilt vor allem dann, wenn sie in an sich bekannter Weise erhalten (siehe
10 z. B. die DE-A 4 023 239) und z. B. in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt
oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h., mit der Aktivmasse beschichteten
vorgeformten, inerten Trägerkörpern, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Selbstverständ-
lich gilt das Gesagte aber auch, wenn sie in Pulverform als Katalysatoren für die erste Re-
aktionsstufe angewendet werden (z. B. in Wirbelbettreaktoren).

Prinzipiell werden Aktivmassen der allgemeinen Formel I in einfacher Weise in der Regel
dadurch hergestellt, dass man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein
möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammen-
gesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calci-
20 niert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphä-
re wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender At-
mosphäre (z. B. Gemisch aus Inertgas, NH_3 , CO und/oder H_2) erfolgen. Die Calcinations-
dauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der
Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmas-
25 sen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide han-
delt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von
Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitra-
30 te, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze
und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 ,
 CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calci-
nieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden kön-
nen, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidak-
35 tivmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so
werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt
und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcination unterworfen. Vor-
zugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden da-
40 bei die Ausgangsverbindungen in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension mit-
einander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen

Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wässrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozess vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wässrigen Mischung im heißen Gasstrom (z.B. Luft oder Stickstoff) mit Gasaustrittstemperaturen von 100 bis 160°C erfolgt. Typische Gaseintrittstemperaturen liegen dabei im Bereich von 250 bis 450°C, vorzugsweise 270 bis 370°C.

Die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I können in der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formgebungshilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Anstelle von Graphit kann aber auch hexagonales Bornitrid als Hilfsmittel bei der Formgebung verwendet werden, wie es die DE-A 10 2005 037 678 empfiehlt. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Eine erfindungsgemäß besonders relevante Hohlzylindergeometrie beträgt 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser), insbesondere im Fall von Vollkatalysatoren.

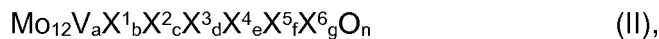
Selbstverständlich kann die Formgebung der erfindungsgemäß relevanten pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 29 09 671, der EP-A 293 859, oder aus der EP-A 714 700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird häufig im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder

Aluminiumsilikat verwendet werden. Sie verhalten sich bezüglich der dem erfindungsgemäßen Verfahren unterliegenden Zielreaktion in der Regel im Wesentlichen inert. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Erfindungsgemäß relevant ist die Verwendung von im Wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 10 mm bzw. bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Erfindungsgemäß relevant ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß relevant sind auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schallendicke angepasst (vgl. EP-A 714 700).

Für die zweite Reaktionsstufe geeignete Katalysatoren, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist, können dem zitierten Stand der Technik entnommen werden.

Eine Vielzahl ihrer Mo und V enthaltenden Multimetalloxidaktivmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel II,



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$\text{X}^1 =$ W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 $\text{X}^2 =$ Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 $\text{X}^3 =$ Sb und/oder Bi,
 $\text{X}^4 =$ eines oder mehrere Alkalimetalle,
 $\text{X}^5 =$ eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
 $\text{X}^6 =$ Si, Al, Ti und/oder Zr,

$a =$ 1 bis 6,
 $b =$ 0,2 bis 4,
 $c =$ 0,5 bis 18,
 $d =$ 0 bis 40,
 $e =$ 0 bis 2,
 $f =$ 0 bis 4,
 $g =$ 0 bis 40, und

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

subsumieren.

5

Erfindungsgemäß besonders relevante Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetalloxide II sind jene, die von den nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel II erfasst werden:

10

X^1 = W, Nb, und/oder Cr,

X^2 = Cu, Ni, Co, und/oder Fe,

X^3 = Sb,

X^4 = Na und/oder K,

X^5 = Ca, Sr und/oder Ba,

15

X^6 = Si, Al, und/oder Ti,

a = 1,5 bis 5,

b = 0,5 bis 2,

c = 0,5 bis 3,

20

d = 0 bis 2,

e = 0 bis 0,2,

f = 0 bis 1, und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird.

25

Die erfindungsgemäß relevanten Multimetalloxidaktivmassen II sind in an sich bekannter, z. B. in der DE-A 43 35 973 oder in der EP-A 714 700 offenbarter, Weise erhältlich.

30

Generell können Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel II in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, dass man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (oder Gemische aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter

35

reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemische aus Inertgas und reduzierend wirkenden Gasen wie H_2 , NH_3 , CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen II kommen solche Verbindungen in

40

Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen II kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wässrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozess vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wässrigen Mischung (wie im Fall der Herstellung von Multimetalloxidaktivmassen I) mit Gasaustrittstemperaturen von 100 bis 160°C erfolgt.

Die resultierenden Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel II, können in der zweiten Reaktionsstufe sowohl in Pulverform (z. B. in Wirbelbettreaktoren) als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formgebungshilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Relevante Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm (z. B. 8,2 mm oder 5,1 mm) betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 2 909 671, der EP-A 293 859, oder aus der EP-A 714 700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird erfindungsgemäß relevanter Weise häufig im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder mit Splittauflage, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im Wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 10 mm bzw. bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. D. h., geeignete Kugelgeometrien können Durchmesser von 8,2 mm oder von 5,1 mm aufweisen. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Relevant sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepasst (vgl. EP-A 714 700).

Wie bereits erwähnt, ist sowohl das erste als auch das zweite Katalysatorbett vorzugsweise ein Katalysatorfestbett (grundsätzlich können aber auch beide oder nur eines z.B. ein Wirbel- bzw. Fließbett sein). Dieses kann nur aus den für die erste bzw. zweite Reaktionsstufe geeigneten Katalysatoren bestehen, aber auch Mischungen derselben mit inerten Formkörpern umfassen. Die volumenspezifische Aktivität sowohl des ersten als auch des zweiten Katalysatorbetts nimmt in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemischs vorteilhaft zu.

Vorzugsweise befindet sich sowohl das erste als auch das zweite Katalysatorbett als Festbett in den Rohren von Rohrbündelreaktoren. Von außen werden diese Reaktionsrohre von wenigstens einem fluiden Wärmeträger (vorzugsweise eine Salzschnmelze) zum Zweck ihrer Temperierung umströmt (vgl. z.B. DE-A 4431957, DE-A 4431949, DE-A 19910508, DE-A 19948523, DE-A 19910506, DE-A 19948241, DE-C 2830765, DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224, DE-A 2903218).

Alternativ kann sich das erste und/oder das zweite Katalysatorbett auch in den Zwischenräumen sogenannter Thermoblechplattenreaktoren befinden, wie sie z.B. die DE-A 10361456, die DE-A 10361515, die DE-A 102004017150 und die DE-A 102004017151 empfehlen.

Der Arbeitsdruck kann in der Partialoxidaionszone (d.h., sowohl in der ersten Reaktionsstufe als auch in der zweiten Reaktionsstufe) ganz generell sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar, das Reaktionsgasgemisch wird durchgesaugt) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Häufig wird der Arbeitsdruck in der Partialoxidaionszone (sowohl in

der ersten Reaktionsstufe als auch in der zweiten Reaktionsstufe) bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen.

5 Der in der zweiten Reaktionsstufe benötigte molekulare Sauerstoff kann bereits im Reaktionsgaseingangsgemisch für die erste Reaktionsstufe enthalten sein.

10 Er kann aber auch dem Produktgasgemisch 1 zwischen den beiden Reaktionsstufen (z.B. in Form von Luft oder an molekularem Stickstoff entreicherter Luft (z.B. ≥ 90 Vol.-% O_2 , ≤ 10 Vol.-% N_2) zugeführt werden.

15 Dem ersten Katalysatorbett bzw. dem zweiten Katalysatorbett vorausgehende und/oder nachfolgende Schüttungen, die nur aus inerten Formkörpern bestehen, können die Reaktorbeschickung ergänzen. Als Materialien für inerte Formkörper kommen z.B. poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid, Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat, oder Steatit in Betracht.

20 Die Propenbelastung des ersten Katalysatorbetts (nur aus inerten Formkörpern bestehende Abschnitte werden in diesem Zusammenhang nicht dem ersten Katalysatorbett zugerechnet) kann z.B. ≥ 80 NI/l·h bis ≤ 250 NI/l·h bzw. bis ≤ 300 NI/l·h betragen. Analog definierte Acroleinbelastungen im Bereich ≥ 60 NI/l·h bis ≤ 250 NI/l·h bzw. bis ≤ 300 NI/l·h können in entsprechender Weise für das zweite Katalysatorbett angewendet werden (vgl. WO 2007/074045 und WO 2007/074044).

25 In typischer Weise weist das Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation wenigstens eines C_3 -Vorläufers der Acrylsäure (insbesondere dann, wenn der C_3 -Vorläufer Propen ist und als Propenquelle chemical grade und/oder polymer grade Propen verwendet wurde) in der Partialoxidationszone des erfindungsgemäßen Verfahrens die nachfolgenden Gehalte auf.

30 0,4 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, Wasser,
0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% bzw. 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, CO_2 ,
35 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, Acrylsäure,

sowie bezogen auf das im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtgewicht an Acrylsäure,

40 ≥ 50 Gew.ppm bis $\leq 0,25$ Gew.-% Propionsäure,
 ≥ 200 Gew.ppm bis $\leq 2,5$ Gew.-% Ameisensäure,
 ≥ 3000 Gew.ppm bis ≤ 12 Gew.-% Essigsäure,

80

- 5 ≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Benzoessäure,
 ≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 5 Gew.-% Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid und Malein-
 säure, gerechnet als Maleinsäureanhydrid,
 ≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid und Phthal-
 säure, gerechnet als Phthalsäureanhydrid,
 ≥ 55 Gew.ppm bis ≤ 5 Gew.-% Acrolein,
 ≥ 55 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Benzaldehyd,
 ≥ 55 Gew.ppm bis $\leq 0,5$ Gew.-% 2-Furaldehyd, und,
- 10 bezogen auf die bis zu 100 Gew.-% an Produktgasgemisch verbleibende Restmenge, we-
 nigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt wenig-
 stens 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-% wenigstens eines
 Bestandteils aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edel-
 gasen,
- 15 mit der Maßgabe, dass die im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtmenge an N₂, CO,
 CO₂, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen, bezogen auf das Gesamtvolumen des
 Produktgasgemischs, wenigstens 30 Vol.-% beträgt.
- 20 An dieser Stelle sei festgehalten, dass „Propan“ in dieser Schrift „n-Propan“ bedeutet. Für
 den Fall, dass das in der Partialoxidationszone des erfindungsgemäßen Verfahrens gebil-
 dete Produktgasgemisch auch Glyoxal und/oder Formaldehyd enthält, erweist sich die er-
 findungsgemäße Verfahrensweise insofern als vorteilhaft, als beide in wässrigem Medium
 in weniger störend wirkende Verbindungen (z.B. Methylenglykol, Glycolsäure (Hydroxyes-
 25 sigsäure) sowie Hydrate von Polyglyoxal und Glyoxal (vgl. z.B. WO 2010/12586)) abge-
 wandelt werden. Dies gilt insbesondere für wässrige Medien, deren pH-Wert > 7 beträgt.
 Auch würde sich verbliebenes Formaldehyd im Rahmen der im Verlauf von Gel Trocknung
 und Nachvernetzung bei den bei der Herstellung von wässrige Lösungen super absorbie-
 rendem Polymerisat anzuwendenden erhöhten Temperaturen aus dem polymeren Gebilde
 30 in der Regel gasförmig verflüchtigen.
- Ganz generell enthält das beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Partialoxidationszone
 gebildete Produktgasgemisch dann einen geringeren Anteil an von Acrylsäure verschiede-
 nen Neben- und/oder Zwischenprodukten, wenn die heterogen katalysierte partiell Gaspha-
 35 senoxidation der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure bei vergleichs-
 weise niederen Reaktionstemperaturen und/oder vergleichsweise geringen, auf einen Ein-
 maldurchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs durch die Partialoxidationszone bezo-
 genen, Umsätzen der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung durchgeführt wird. Ver-
 gleichsweise geringe Arbeitsdrucke sind für erhöhte Selektivitäten der Zielproduktbildung
 40 ebenfalls vorteilhaft.

Ferner erweist es sich hinsichtlich einer geringen Nebenproduktbildung als vorteilhaft, wenn als Quelle für die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung ein Rohmaterial eingesetzt wird, das die C₃-Vorläuferverbindung in möglichst hoher Reinheit enthält (z.B. polymer grade Propen anstelle chemical grade Propen).

5

Eine Verwendung von vergleichsweise selektiv wirkenden Katalysatoren in der Partialoxida-
tionszone wirkt beim erfindungsgemäßen Verfahren auf die Nebenkomponentenbildung e-
benfalls beschränkend (insbesondere auf die CO₂-Nebenproduktbildung).

10

In diesem Sinn sind für die erste Reaktionsstufe einer Propenpartialoxidation günstige, Mo,
Fe und Bi enthaltende, Multimetalloxidaktivmassen die Multimetalloxidaktivmassen der all-
gemeinen Formel I der DE-A 199 55 176, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen
Formel I der DE-A 199 48 523, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I, II
und III der DE-A 101 01 695, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I, II
15 und III der DE-A 199 48 248 und die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I,
II und III der DE-A 199 55 168 sowie die in der EP-A 700 714 genannten Multimetalloxidak-
tivmassen.

20

Ferner eignen sich unter diesem Aspekt für die erste Reaktionsstufe einer Propenpartialoxi-
dation die Mo, Bi und Fe enthaltenden Multimetalloxidkatalysatoren, die in den Schriften
Research Disclosure Nr. 497012 vom 29.08.2005, DE-A 100 46 957, DE-A 100 63 162,
DE-C 3 338 380, DE-A 199 02 562, EP-A 15 565, DE-C 2 380 765, EP-A 8 074 65,
EP-A 27 93 74, DE-A 330 00 44, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913,

25

WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239,
EP-A 293 224 und EP-A 700 714 offenbart werden. Dies gilt insbesondere für die beispiel-
haften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A
575897, der DE-A 197 46 210 und der DE-A 198 55 913 besonders bevorzugt werden. Be-
sonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c

30

aus der EP-A 15 565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, des-
sen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ auf-
weist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 198 55
913 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geomet-
rie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Mul-
timetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 197 46 210. Ferner wären die
35 Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4,438,217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere
dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm, oder 5 mm x 2
mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4
mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen. Weitere mögliche
Katalysatorgeometrien sind in diesem Zusammenhang Stränge (z. B. 7,7 mm Länge und 7
40 mm Durchmesser; oder 6,4 mm Länge und 5,7 mm Durchmesser). Ebenfalls zu empfehlen
ist in diesem Zusammenhang der Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957.

Für die zweite Reaktionsstufe einer Propenpartialoxidation günstige Mo und V enthaltende Multimetalloxidaktivmassen sind z.B. jene der DE-A 10046928, der DE-A 19815281, der DE-A 4335973, der EP-A 714700, der EP-A 668104, der DE-A 19736105, der DE-A 10046928, der DE-A 19740493 und der DE-A 19528646. Besonders günstig sind die Schalenkatalysatoren der DE-A 10046928 (z.B. Herstellungsbeispiel 5) und diejenigen der DE-A 10360057, der DE-A 10325488, der DE-A 102010028328 und der DE-A 102010023312.

Nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise sind als wässriges Raffinat II, als wässriges Raffinat III, oder als Gemisch aus wässrigem Raffinat I und wässrigem Raffinat II wässrige (Zielprodukt)Lösungen erhältlich, die Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, sowie, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≥ 50 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≥ 200 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
≥ 3000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,
≤ 50 Gew.ppm	Acrolein,
≤ 50 Gew.ppm	Benzaldehyd,
≤ 50 Gew.ppm	2-Furaldehyd, und

wenigstens 20 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations, enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_A bezeichnet werden.

Die Formulierung „Gesamtmenge an Carbonsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Carbonsäure“ bedeutet dabei, dass für die Berechnung der Gesamtmenge die in der wässrigen Lösung vorliegende molare Menge an konjugierter Base so behandelt wird, als läge die konjugierte Base der Carbonsäure in der wässrigen Lösung ebenfalls als Carbonsäure vor.

Die Formulierung „Gesamtmenge an Säureanhydrid, Säure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Säure“ bedeutet dabei, dass für die Berechnung der Gesamtmenge die in der wässrigen Lösung vorliegende molare Menge an Säureanhydrid sowie die in der wässrigen Lösung vorliegende molare Menge an konjugierten Basen so behandelt wird, als lägen das
5 Säureanhydrid und die konjugierten Basen in der wässrigen Lösung ebenfalls als Säure vor.

In entsprechender Weise bedeutet die Formulierung „Gesamtmenge an Säure und Säureanhydrid, gerechnet als Säureanhydrid“ bezüglich der Zusammensetzung des
10 Produktgasgemischs oder einer Flüssigphase, dass für die Berechnung der Gesamtmenge die im Produktgasgemisch bzw. in der Flüssigphase vorliegende molare Menge an Säure so behandelt wird, als läge die Säure im Produktgasgemisch bzw. in der Flüssigphase ebenfalls als Säureanhydrid vor.

Umgekehrt bedeutet die Formulierung „Gesamtmenge an Säure und Säureanhydrid, gerechnet als Säure“, dass für die Berechnung der Gesamtmenge die vorliegende molare Menge an Säureanhydrid so behandelt wird, als läge sie ebenfalls als Säure vor.

Unter den wässrigen Lösungen L_A sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,
20

- | | | |
|--------|-----------|---|
| $\leq$ | 5 Gew.ppm | Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure, |
| $\leq$ | 5 Gew.ppm | Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure, und |
| $\leq$ | 5 Gew.ppm | Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure, |

enthalten.

25

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_B bezeichnet werden.

Unter den wässrigen Lösungen L_A sind diejenigen erfindungsgemäß besonders bevorzugt, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,
30

- | | | |
|--------|-----------|---|
| $\leq$ | 1 Gew.ppm | Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure, |
| $\leq$ | 1 Gew.ppm | Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure, und |

≤ 1 Gew.ppm Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,

enthalten.

5 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_C bezeichnet werden.

Unter den wässrigen Lösungen L_A, L_B und L_C sind jeweils diejenigen bevorzugt, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

10

≤ 40 Gew.ppm Acrolein,
≤ 40 Gew.ppm Benzaldehyd, und
≤ 40 Gew.ppm 2-Furaldehyd

enthalten.

15 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_D bezeichnet werden.

Unter den wässrigen Lösungen L_A, L_B und L_C sind jeweils diejenigen bevorzugt, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

20

≤ 30 Gew.ppm Acrolein,
≤ 30 Gew.ppm Benzaldehyd, und
≤ 30 Gew.ppm 2-Furaldehyd

enthalten.

25 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_E bezeichnet werden.

Unter den wässrigen Lösungen L_A, L_B und L_C sind jeweils diejenigen besonders bevorzugt, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

30

≤ 20 Gew.ppm Acrolein,
≤ 20 Gew.ppm Benzaldehyd, und
≤ 20 Gew.ppm 2-Furaldehyd

enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_F bezeichnet werden.

5

Unter den wässrigen Lösungen L_A , L_B und L_C sind jeweils diejenigen ganz besonders bevorzugt, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

$\leq$	10 Gew.ppm	Acrolein,
$\leq$	10 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
$\leq$	10 Gew.ppm	2-Furaldehyd

10

enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_G bezeichnet werden.

15

Unter den wässrigen Lösungen L_G sind diejenigen bevorzugt, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

$\leq$	5 Gew.ppm	Acrolein,
$\leq$	5 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
$\leq$	5 Gew.ppm	2-Furaldehyd

20

enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_H bezeichnet werden.

25

Unter den wässrigen Lösungen L_G sind diejenigen ganz besonders bevorzugt, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

$\leq$	1 Gew.ppm	Acrolein,
$\leq$	1 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
$\leq$	1 Gew.ppm	2-Furaldehyd

30

enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_I bezeichnet werden. Falls solche Lösungen (oder wässrige Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H) noch Formaldehyd oder mit selbigem im Gleichgewicht befindliches Methylenglykol gelöst enthalten, kann selbiges bei Bedarf durch Chemisorption an aminfunktionalisierte Adsorbentien wie z.B. benzylaminfunktionalisiertes Polystyrolharz oder an proyldiethylentriaminfunktionalisiertes Silica von diesen wässrigen Lösungen abgetrennt werden. Hierzu wird in einfacher Ausführungsform die jeweilige wässrige Lösung mit dem jeweiligen Adsorber gerührt und im Anschluss vom Adsorbat abfiltriert. Als solche Adsorber können z.B. am Markt käuflich erwerbliche Substanzen wie Envisorb B+, Perlcatt 97-0 und 46-10, KC-Trockenperlen, Benzylamin@PS, ScavengerPore® SC11102 und DETA-PKS der Firmen BASF SE, Rapp Polymere und Sigma-Aldrich eingesetzt werden. Die dabei verbleibenden Filtrate sollen ebenfalls unter „wässrige Lösungen L_I“ (bzw. L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H) subsumieren.

In der Regel werden die wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H und L_I, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

≤	0,25 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≤	2,5 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
≤	12 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_J bezeichnet werden.

D.h., erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind auch solche wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I und L_J, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

≥	100 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≥	500 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
≥	5000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthalten.

5 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_K bezeichnet werden.

10 Erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind aber auch diejenigen wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J und L_K, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

≤	0,20 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≤	2,0 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
≤	10 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthalten.

15 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_L bezeichnet werden.

20 Erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind somit auch diejenigen wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K und L_L, die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

≥	150 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≥	750 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
≥	7500 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthalten.

25 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_M bezeichnet werden.

30 Zu den erfindungsgemäßen (erfindungsgemäß erhältlichen) wässrigen Lösungen gehören auch diejenigen wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L und L_M, die,

bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

$\leq$	0,15 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
$\leq$	1,5 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
$\leq$	8 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

5 enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_N bezeichnet werden.

10 Zu den erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen gehören ferner diejenigen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M und L_N , die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

$\geq$	180 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
$\geq$	1000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
$\geq$	1 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

15 enthalten.

Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_O bezeichnet werden.

20 Zu den erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen gehören damit auch diejenigen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N und L_O , die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

25

$\leq$	0,1 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
$\leq$	1 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
$\leq$	5 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, ge-

rechnet als Essigsäure

enthalten.

5 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_P bezeichnet werden.

10 Erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind also auch diejenigen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , und L_P , die, bezogen auf die in der jeweiligen wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure, jeweils

- $\geq$ 200 Gew.ppm Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
- $\geq$ 1500 Gew.ppm Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
- $\geq$ 1,3 Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthalten.

15 Diese wässrigen Lösungen sollen in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_Q bezeichnet werden.

20 Bezogen auf die in ihnen enthaltene (molare) Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, können die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q zu jeweils 20 bis 200 mol-%, oder von 20 bis 150 mol-%, oder 30 bis 140 mol-%, oder 40 bis 120 mol-%, oder 50 bis 110 mol-%, oder 50 bis 100 mol-%, oder 50 bis 95 mol-%, vorzugsweise 60 bis 90 mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 mol-% und besonders bevorzugt 60 bis 75 mol-%, oder 65 bis 75 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei dem wenigstens ei-

25 nen Alkalimetallkation um Li^+ , K^+ und/oder Na^+ .

30 Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten alle erfindungsgemäßen (erfindungsgemäß erhältlichen) wässrigen Lösungen, insbesondere die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q , unabhängig von ihrer sonstigen Zusammensetzung, bezogen auf die darin enthaltene molare Gesamtmenge an Alkalimetallkationen, zu wenigstens 50 mol-% Na^+ , bevorzugt zu wenigstens 75 mol-% Na^+ , besonders bevorzugt zu wenigstens 90 mol-% Na^+ , ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 95 mol-% Na^+ und besonders vorteilhaft zu wenigstens 98 mol-%, oder zu wenigstens 99 mol-%, oder zu 100 mol-% Na^+ .

35

Grundsätzlich können alle erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen, insbesondere die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q , unabhängig von ihrer sonstigen Zusammensetzung, bezogen auf die darin enthaltene molare Gesamtmenge an Alkalimetallkationen, zu wenigstens 50 mol-% K^+ und/oder Na^+ , mit Vorteil zu wenigstens 75 mol-% K^+ und/oder Na^+ , besser zu wenigstens 90 mol-% K^+ und/oder Na^+ , noch besser zu wenigstens 95 mol-%, oder zu wenigstens 98 mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 99 mol-% oder zu 100 mol-% K^+ und/oder Na^+ enthalten.

Wässriges Zwischenprodukt II enthält erfindungsgemäß vorteilhaft, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, wenigstens 80 mol-%, oder wenigstens 90 mol-%, oder wenigstens 100 mol-%, vorzugsweise wenigstens 100,1 oder wenigstens 102 mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 104 mol-% oder wenigstens 106 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations. Vorteilhaft ist das wenigstens eine Alkalimetallkation dabei generell Li^+ , K^+ und/oder Na^+ , besonders vorteilhaft K^+ und/oder Na^+ und ganz besonders vorteilhaft Na^+ .

Grundsätzlich kann wässriges Zwischenprodukt II, bezogen auf die in ihm enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 20 bis 400 bzw. bis 300 mol-%, oder 20 bis 250 mol-%, oder 20 bis 200 mol-%, oder 20 bis 150 mol-%, oder 30 bis 140 mol-%, oder 40 bis 120 mol-%, oder 50 bis 110 mol-%, oder 50 bis 100 mol-%, oder 50 bis 95 mol-%, oder 60 bis 90 mol-%, oder 60 bis 80 mol-%, oder 60 bis 75 mol-%, oder 65 bis 75 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei dem wenigstens einen Alkalimetallkation um Li^+ , K^+ und/oder Na^+ .

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten alle wässrigen Zwischenprodukte II unabhängig von ihrer sonstigen Zusammensetzung, bezogen auf die darin enthaltene molare Gesamtmenge an Alkalimetallkationen, zu wenigstens 50 mol-% K^+ und/oder Na^+ , bevorzugt zu wenigstens 75 mol-% K^+ und/oder Na^+ , besonders bevorzugt zu wenigstens 90 mol-% K^+ und/oder Na^+ , ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 95 mol-% K^+ und/oder Na^+ und besonders vorteilhaft zu wenigstens 98 mol-%, oder zu wenigstens 99 mol-%, oder zu 100 mol-% K^+ und/oder Na^+ , wobei in allen Fällen Na^+ als alleiniges Alkalimetallkation bevorzugt ist.

Unabhängig von ihrem Gehalt an Alkalimetallkationen und deren Art kann der Wassergehalt aller erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q , bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 15 bis 85 Gew.-%, oder 30 bis 80 Gew.-%, oder 40 bis 70 Gew.-%, oder vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% bzw. 55 bis 60 Gew.-% betragen. Erfindungsgemäß bevorzugt liegt der vorgenannte Wassergehalt bei ≤ 65 Gew.-%, besonders bevorzugt bei ≤ 60 Gew.-%.

Vorstehende Wassergehalte, jetzt aber bezogen auf das Gewicht des jeweiligen wässrigen Zwischenprodukts, gelten in entsprechender Weise für die wässrigen Zwischenprodukte I, II und III.

5 Weiterhin ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q , unabhängig von ihrem Gehalt an Alkalimetallkationen und deren Art, Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von wenigstens 25 Gew.-% aufweisen.

10 In der Regel werden die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q Acrylsäure und deren konjugierte Base jeweils in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von nicht mehr als 70 Gew.-%, häufig von nicht mehr als 60 Gew.-%, und meist von nicht mehr als 50 Gew.-% aufweisen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt enthalten die wässrigen Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q Acrylsäure und deren konjugierte Base jeweils in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von 25 bis 40 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt von 25 bis 35 Gew.-%.

20 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte wässrige Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P und L_Q enthalten Acrylsäure und deren konjugierte Base jeweils in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von 20 bis 40 Gew.-%, sowie bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 60 bis 80 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations, und, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 50 bis 65 Gew.-% Wasser, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation Li^+ , Na^+ und/oder K^+ ist (mit Vorteil ist das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 90 mol-% Na^+ , besser zu wenigstens 95 mol-% Na^+ und am Besten zu wenigstens 99 mol-% oder zu 100 mol-% Na^+ (jeweils seiner molaren Gesamtmenge)).

30 Vorgenannte wässrige Lösungen werden in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_R bezeichnet.

35 Während die wässrigen Zwischenprodukte II erfindungsgemäß bevorzugt einen pH-Wert > 7 aufweisen, liegt der pH-Wert bevorzugter erfindungsgemäßer wässriger Lösungen (z.B. bevorzugter wässriger Lösungen L_A , L_B , L_C , L_D , L_E , L_F , L_G , L_H , L_I , L_J , L_K , L_L , L_M , L_N , L_O , L_P , L_Q und L_R) erfindungsgemäß vorteilhaft im Bereich 5 bis 6,5, besonders vorteilhaft im Bereich 5,2 bis 6.

40

Erfindungsgemäß erhältliche wässrige Lösungen (insbesondere wässrige Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q und L_R), die einen pH-Wert von 4 bis 5,7, oder von 4,4 bis 5,1 aufweisen, sind der Lehre der WO 03/002623 folgend ebenfalls von besonderer Vorteilhaftigkeit.

5

Selbstverständlich sind aber auch erfindungsgemäß erhältliche wässrige Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q und L_R, deren pH-Wert > 6,5, oder > 7 beträgt, für zahlreiche Folgeverwendungen von Bedeutung.

10

In der Regel enthalten alle erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Lösungen (z.B. die Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q und L_R), bezogen auf die molare Gesamtmenge an in ihnen enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 5 mol-%, vorzugsweise ≤ 4 mol-%, besonders bevorzugt ≤ 3 mol-%, ganz besonders bevorzugt ≤ 2 mol-% oder ≤ 1 mol-%, an von Alkalimetallkationen und von H⁺ (und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser) verschiedene Kationen. Solche wässrigen Lösungen werden in dieser Schrift als wässrige Lösungen L_S bezeichnet.

15

20

In der Regel enthalten alle erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Lösungen (z.B. die Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R und L_S), bezogen auf die molare Gesamtmenge an in ihnen enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 5 mol-%, vorzugsweise ≤ 4 mol-%, besonders bevorzugt ≤ 3 mol-%, ganz besonders bevorzugt ≤ 2 mol-% oder ≤ 1 mol-% an von CO₃²⁻, von HCO₃⁻, von OH⁻ (und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser), von konjugierten Basen von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, von konjugierten Basen der Michael-Addukte der Acrylsäure, sowie von konjugierten Basen von radikalisch einpolymerisierte Acrylsäure aufweisenden Oligomerisaten verschiedene Anionen. Solche wässrigen Lösungen werden in dieser Schrift als wässrige Lösung L_T bezeichnet. D.h., im Normalfall entspricht die in den erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R, L_S und L_T, bezogen auf die in diesen vorliegende molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, enthaltene Menge an wenigstens einem Alkalimetallkation in mol-% im Wesentlichen dem Neutralisationsgrad der in diesen wässrigen Lösungen insgesamt als Acrylsäure gerechnet vorliegenden molaren Gesamtmenge aus Acrylsäure und deren konjugierter Base.

25

30

35

Zu den erfindungsgemäßen Ausführungsformen dieser Schrift zählen auch (erfindungsgemäß erhältliche) wässrige Lösung L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R, L_S und L_T, die, bezogen auf die in ihnen enthaltene molare Menge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 0,001 bis 5 mol-% wenigstens einer wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die auch zueinander konjugiert sein können, aufweisenden Verbindung enthalten.

40

- 5 Enthält das in der Partialoxidationszone des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildete Produktgasgemisch als Nebenprodukt auch 3-Furaldehyd, verhält sich dieses beim erfindungsgemäßen Verfahren wie in der vorliegenden Schrift für 2-Furaldehyd aufgezeigt. Das gleiche trifft auf Protoanemonin zu, falls das Produktgasgemisch selbiges als Nebenprodukt enthält. Bezogen auf die im Produktgasgemisch enthaltene molare Menge an 2-Furaldehyd enthält das Produktgasgemisch sowohl 3-Furaldehyd als auch Protoanemonin normalerweise jeweils in Mengen von lediglich < 10 mol-% (dies trifft insbesondere dann zu, wenn die C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure Propen ist).
- 10 Enthält das in der Partialoxidationszone des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildete Produktgasgemisch als Nebenprodukt auch Allylacrylat und/oder Allylformiat, verhalten sich diese beiden Verbindungen beim erfindungsgemäßen Verfahren wie in der vorliegenden Schrift für Acrolein aufgezeigt. Das gleiche trifft auf Propionaldehyd zu, falls das Produktgasgemisch selbiges als Nebenprodukt enthält. Ist Propen die wenigstens eine C₃-
- 15 Vorläuferverbindung, enthält das Produktgasgemisch sowohl Allylacrylat als auch Allylformiat und Propionaldehyd, bezogen auf die im Produktgasgemisch enthaltene molare Menge an Acrolein, normalerweise jeweils in einer Menge von < 2 mol-%.
- 20 Grundsätzlich können unter Verwendung erfindungsgemäß hergestellter wässriger Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R, L_S und/oder L_T erzeugte, wässrige Lösungen super absorbierende, Polymerisate auch im Hygienebereich verwendet werden.
- 25 Erfindungsgemäß vorteilhaft ist, dass die wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R, L_S und L_T nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit einem Gehalt an MEHQ erhältlich sind, der in der Regel, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, nicht mehr als 200 Gew.ppm, vorteilhaft nicht mehr als 100 Gew.ppm, besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 Gew.ppm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 20 Gew.ppm beträgt. Normalerweise wird der so bezogene Gehalt an MEHQ in diesen
- 30 wässrigen Lösungen aber ≥ 5 Gew.ppm betragen. Als Co-Inhibitor enthalten die wässrigen Lösungen dabei anwendungstechnisch zweckmäßig molekularen Sauerstoff gelöst. Darüber hinausgehende Polymerisationsinhibitoren enthalten vorgenannte wässrige Lösungen üblicherweise nicht. Insbesondere überragt ihr Gehalt an Methylenblau, Phenothiazin und Cu²⁺/Cu⁺, jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung
- 35 bezogen, im Normalfall 10 Gew.ppm, vorzugsweise 5 Gew.ppm, besonders bevorzugt 1 Gew.ppm und besonders bevorzugt 0,1 Gew.ppm nicht. Besonders vorteilhaft sind die vorgenannten Polymerisationshemmer(retarder) in erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Lösungen analytisch nicht nachweisbar.
- 40 Auch können die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Lösungen L_A, L_B, L_C, L_D, L_E, L_F, L_G, L_H, L_I, L_J, L_K, L_L, L_M, L_N, L_O, L_P, L_Q, L_R, L_S und L_T, bezogen auf ihr Gewicht, 1 bis 1000 Gew.ppm eines organischen Lösungsmittels (eines organischen Extraktionsmittels) enthal-

ten (wie es z.B. das US 2008/0119626 A1 empfiehlt), das weder Bestandteil des in der Partialoxidationszone gebildeten Produktgasgemischs war, noch durch chemische Reaktion von Bestandteilen dieses Gemischs im Verlauf ihrer erfindungsgemäßen Herstellung entstanden ist.

5

Die Zusammensetzung von im Verlauf eines erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens auftretenden Gemischen ist mit den Methoden der Gaschromatographie - GC, der High-Pressure-Liquid-Chromatographie – HPLC – (Bestimmung der Aldehyde vorzugsweise als Hydrazine nach Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin; Bestimmung der Carbonsäuren durch Ionenausschlusschromatographie) sowie der optischen Emissionsspektroskopie (Bestimmung der Alkalikationen; insbesondere ICP (induktiv gekoppeltes Plasma) – OES) zugänglich. pH-Werte (insbesondere im Wertebereich 4 bis 10) beziehen sich auf eine Messung bei 25°C und 1 atm (1,01 bar) mit einer als Einstabmesskette ausgeführten Glaselektrode. Die Eichung derselben erfolgte mittels Pufferlösungen, deren pH-Wert bekannt war und in der Nähe des gesuchten Messwertes lag. Die Bestimmung von Wasser in kondensierten Phasen konnte nach dem Karl-Fischer-Verfahren erfolgen. Den in den nachfolgenden Beispielen angeführten Stoffzusammensetzungen und Stromstärken liegen neben analytischen Bestimmungen auch kalkulatorische Elemente aus Komponenten-, Massen- und Energie(Wärme)bilanzen zugrunde.

10

15

20

Da Formaldehyd und 2-Methylenglykol analytisch (z.B. gaschromatographisch) normalerweise nicht differenziert werden können, wurden in den Ausführungsbeispielen die analytisch detektierten Mengen im Fall von Wasser enthaltenden Flüssigphasen in ihrer Gesamtheit als Methylenglykol und im Fall von Gasphasen in ihrer Gesamtheit als Formaldehyd gewertet. Zur Bestimmung des „Formaldehydgesamtgehalts“ in Flüssigphasen wurden auf eine zu analysierende Probenmenge von 100 bis 200 mg zunächst 10 ml einer 10 gew.-%igen wässrigen, hydrolysierend wirkenden Schwefelsäure zugesetzt. Durch nachfolgende Destillation bei Normaldruck (Eppendorf Micro Distiller, 112 bis 120°C, ca. 2 h) und Absorption in vorgelegtem Wasser wurde das Formaldehyd abgetrennt. Danach wurde das Formaldehyd im mit Ammoniumacetat/Essigsäure gepufferten wässrigen Medium mit Actylacetone umgesetzt (Hantzsch-Reaktion). Dabei wurde ein gelbes Dihydrolutidin-Derivat gebildet, das anhand seiner UV/VIS – Extinktion bei 412 nm unter Verwendung einer zuvor erstellten Kalibrationskurve quantifiziert wurde (vgl. auch B. Kakac, Z.J. Vejdelek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Band 1, Verlag Chemie, 1974).

25

30

35

Damit umfasst die vorliegende Patentanmeldung insbesondere die nachfolgenden Erfindungsgemäßen Ausführungsformen:

1. Wässrige Lösung, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, sowie, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

40

≥ 50 Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≥ 200 Gew.ppm	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
≥ 3000 Gew.ppm	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure,
≤ 10 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,
≤ 50 Gew.ppm	Acrolein,
≤ 50 Gew.ppm	Benzaldehyd,
≤ 50 Gew.ppm	2-Furaldehyd, und

wenigstens 20 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations.

- 5 2. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 1, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤ 5 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
≤ 5 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure, und
≤ 5 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,

10 enthält.

3. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 1, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

15

≤ 1 Gew.ppm	Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure,
≤ 1 Gew.ppm	Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure, und
≤ 1 Gew.ppm	Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure,

enthält.

- 5 4. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤	40 Gew.ppm	Acrolein,
≤	40 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	40 Gew.ppm	2-Furaldehyd

enthält.

10

5. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤	30 Gew.ppm	Acrolein,
≤	30 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	30 Gew.ppm	2-Furaldehyd

15

enthält.

- 20 6. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤	20 Gew.ppm	Acrolein,
≤	20 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	20 Gew.ppm	2-Furaldehyd

enthält.

- 25 7. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤	10 Gew.ppm	Acrolein,
≤	10 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	10 Gew.ppm	2-Furaldehyd

30

enthält.

8. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5

≤	5 Gew.ppm	Acrolein,
≤	5 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	5 Gew.ppm	2-Furaldehyd

enthält.

9. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

10

≤	1 Gew.ppm	Acrolein,
≤	1 Gew.ppm	Benzaldehyd, und
≤	1 Gew.ppm	2-Furaldehyd

enthält.

15

10. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤	0,25 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≤	2,5 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und
≤	12 Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

20

enthält.

11. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

25

≤	0,20 Gew.-%	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
≤	2,0 Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und

≤ 10 Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthält.

- 5 12. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤ 0,15 Gew.-% Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,

≤ 1,5 Gew.-% Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und

≤ 8 Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthält.

10

13. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≤ 0,1 Gew.-% Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,

≤ 1 Gew.-% Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und

≤ 5 Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

15

enthält.

- 20 14. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

≥ 100 Gew.ppm Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,

≥ 500 Gew.ppm Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und

≥ 5000 Gew.ppm Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

enthält.

- 5 15. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

- | | | |
|---|--------------|--|
| ≥ | 150 Gew.ppm | Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure, |
| ≥ | 750 Gew.ppm | Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und |
| ≥ | 7500 Gew.ppm | Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure, |

enthält.

- 10 16. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

- | | | |
|---|--------------|--|
| ≥ | 180 Gew.ppm | Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure, |
| ≥ | 1000 Gew.ppm | Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und |
| ≥ | 1 Gew.-% | Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure, |

- 15 enthält.

- 20 17. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

- | | | |
|---|--------------|--|
| ≥ | 200 Gew.ppm | Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure, |
| ≥ | 1500 Gew.ppm | Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, und |
| ≥ | 1,3 Gew.-% | Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure, |

enthält.

18. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 17, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 20 bis 150 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 5 19. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 18, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 30 bis 140 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 10 20. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 19, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 40 bis 120 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 15 21. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 20, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 50 bis 110 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 20 22. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 21, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 50 bis 100 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 25 23. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 22, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 50 bis 95 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 30 24. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 23, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 60 bis 90 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 35 25. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 24, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 60 bis 80 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
- 40 26. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 60 bis 75 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
27. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 26, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 65 bis 75 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations enthält.
28. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 27, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation Li^+ , K^+ und/oder Na^+ ist.

29. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 50 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 5
30. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 75 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 10
31. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 90 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 15
32. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 95 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 20
33. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 98 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 25
34. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 99 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 35
35. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 28, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu 100 mol-% seiner molaren Gesamtmenge K^+ und/oder Na^+ ist.
- 30
36. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 50 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 35
37. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 75 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 40
38. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 90 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
39. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 95 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 40
40. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 98 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.

41. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 99 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 5 42. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 35, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu 100 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
43. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 42, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 15 bis 85 Gew.-% Wasser enthält.
- 10 44. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 43, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 30 bis 80 Gew.-% Wasser enthält.
45. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 44, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 40 bis 70 Gew.-% Wasser enthält.
- 15 46. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 45, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 50 bis 65 Gew.-% Wasser enthält.
- 20 47. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 46, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 55 bis 60 Gew.-% Wasser enthält.
48. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 45, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 65 Gew.-% Wasser enthält.
- 25 49. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 46, die, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 60 Gew.-% Wasser enthält.
50. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 49, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von wenigstens 15 Gew.-%.
- 30 51. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 49, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von wenigstens 20 Gew.-%.
- 35 52. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 49, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von wenigstens 25 Gew.-%.
- 40

53. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von nicht mehr als 70 Gew.-%.
- 5 54. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von nicht mehr als 60 Gew.-%.
- 10 55. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von nicht mehr als 50 Gew.-%.
- 15 56. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von 25 bis 40 Gew.-%.
- 20 57. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von 25 bis 35 Gew.-%.
- 25 58. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 17, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure und bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, von 20 bis 40 Gew.-%, sowie bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 60 bis 80 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations, und, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 50 bis 65 Gew.-% Wasser, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation Li^+ , Na^+ und/oder K^+ ist.
- 30 59. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 58, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 90 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
60. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 58, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 95 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 35 61. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 58, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu wenigstens 99 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
62. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 58, wobei das wenigstens eine Alkalimetallkation zu 100 mol-% seiner molaren Gesamtmenge Na^+ ist.
- 40 63. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert 5 bis 6,5 beträgt.

64. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert 5,2 bis 6 beträgt.
- 5 65. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert 4 bis 5,7 beträgt.
66. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert 4,4 bis 5,1 beträgt.
- 10 67. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert > 6,5 beträgt.
- 15 68. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62, deren pH-Wert > 7 beträgt.
69. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 5 mol-% an von Alkalimetallkationen und von H^+ sowie dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser verschiedenen Kationen.
- 20 70. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 4 mol-% an von Alkalimetallkationen und von H^+ sowie dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser verschiedenen Kationen.
- 25 71. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 3 mol-% an von Alkalimetallkationen und von H^+ sowie dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser verschiedenen Kationen.
- 30 72. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 2 mol-%, an von Alkalimetallkationen und von H^+ sowie dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser verschiedenen Kationen.
- 35 73. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 1 mol-% an von Alkalimetallkationen und von H^+ sowie dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser verschiedenen Kationen.
- 40 74. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 73, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 5

- mol-% an von CO_3^{2-} , von HCO_3^- , von OH^- und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser, von konjugierten Basen von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, von konjugierten Basen der Michael-Addukte der Acrylsäure, sowie von konjugierten Basen von radikalisch einpolymerisierte Acrylsäure aufweisenden Oligomerisaten verschiedenen Anionen.
- 5
75. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 73, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 4 mol-% an von CO_3^{2-} , von HCO_3^- , von OH^- und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser, von konjugierten Basen von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, von konjugierten Basen der Michael-Addukte der Acrylsäure, sowie von konjugierten Basen von radikalisch einpolymerisierte Acrylsäure aufweisenden Oligomerisaten verschiedenen Anionen.
- 10
76. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 73, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 2 mol-% an von CO_3^{2-} , von HCO_3^- , von OH^- und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser, von konjugierten Basen von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, von konjugierten Basen der Michael-Addukte der Acrylsäure, sowie von konjugierten Basen von radikalisch einpolymerisierte Acrylsäure aufweisenden Oligomerisaten verschiedenen Anionen.
- 15
- 20
77. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 73, enthaltend, bezogen auf die molare Gesamtmenge an in der wässrigen Lösung enthaltenen Alkalimetallkationen, ≤ 1 mol-% an von CO_3^{2-} , von HCO_3^- , von OH^- und dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser, von konjugierten Basen von im Produktgasgemisch der Partialoxidation enthaltenen Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, von konjugierten Basen der Michael-Addukte der Acrylsäure, sowie von konjugierten Basen von radikalisch einpolymerisierte Acrylsäure aufweisenden Oligomerisaten verschiedenen Anionen.
- 25
- 30
78. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 77, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Menge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 0,001 bis 5 mol-% wenigstens einer wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die zu einander konjugiert sein können, aufweisenden Verbindung enthält.
- 35
79. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 78, enthaltend, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 200 Gew.ppm 4-Methoxyphenol.
80. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 78, enthaltend, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 100 Gew.ppm 4-Methoxyphenol.
- 40

81. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 78, enthaltend, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 50 Gew.ppm und ≥ 5 Gew.ppm 4-Methoxyphenol.
- 5 82. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 78, enthaltend, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, ≤ 20 Gew.ppm 4-Methoxyphenol.
- 10 83. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, enthaltend Methylenblau, Phenothiazin, Cu^{2+} und Cu^+ , jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung bezogen, in Mengen ≤ 10 Gew.ppm.
84. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, enthaltend Methylenblau, Phenothiazin, Cu^{2+} und Cu^+ , jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung bezogen, in Mengen ≤ 5 Gew.ppm.
- 15 85. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, enthaltend Methylenblau, Phenothiazin, Cu^{2+} und Cu^+ , jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung bezogen, in Mengen ≤ 1 Gew.ppm.
- 20 86. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, enthaltend Methylenblau, Phenothiazin, Cu^{2+} und Cu^+ , jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung bezogen, in Mengen $\leq 0,1$ Gew.ppm.
- 25 87. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 82, enthaltend Methylenblau, Phenothiazin, Cu^{2+} und Cu^+ , jeder Bestandteil für sich genommen und auf das Gewicht der wässrigen Lösung bezogen, in analytisch nicht nachweisbaren Mengen.
- 30 88. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 40 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
- 35 89. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 30 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
- 40 90. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 20 mol-% wenigstens ei-

ner von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.

- 5 91. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 10 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
- 10 92. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 5 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
- 15 93. Wässrige Mischung gemäß einer der Ausführungsformen 88 bis 92, wobei die wenigstens eine von Acrylsäure und deren konjugierten Base verschiedene einfach ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Amide der genannten Säuren, Alkalimetallsalze der genannten Säuren, Ammoniumsalze der genannten Säuren, Monohydroxyalkylester von Acrylsäure, Monohydroxyalkylester von Methacrylsäure, N-Vinylformamid, Styrol, (Meth)acrylsäureester einwertiger Alkohole, Acrylnitril, Methacrylnitril sowie Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat.
- 20 94. Verfahren zur Herstellung einer Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung, das die nachfolgenden Verfahrensmaßnahmen umfasst:
- 25 - wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure wird als Bestandteil eines die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch eine (mit im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren beschickte) Partialoxidaionszone hindurchgeführt und in selbiger durch eine heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation an (den) im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren mit dem molekularen Sauerstoff unter Erhalt eines CO₂, Wasser, das Zielprodukt Acrylsäure, die Nebenbestandteile Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Acrolein, Benzaldehyd, 2-Furaldehyd, Phthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure sowie wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Produktgasgemischs zu Acrylsäure partialoxidiert,
- 30 35 40 - das aus der Partialoxidaionszone herausgeführte Produktgasgemisch, wahlweise nachdem seine Temperatur in einer Kühlzone durch direkte und/oder indirekte Küh-

lung verringert worden ist, wird durch eine Absorptionszone I hindurchgeführt, in der im Gleich- oder im Gegenstrom zum Produktgasgemisch ein Absorptionsmittel I geführt wird, das auf dem Weg des Produktgasgemischs durch die Absorptionszone I unter Ausbildung eines Absorbats I die Nebenbestandteile Benzoesäure, Phthalsäure und/oder deren Anhydrid sowie Maleinsäure und/oder deren Anhydrid aus dem Produktgasgemisch durch Absorption herauswäscht,

- das Absorbat I wird aus der Absorptionszone I ausgelassen und das aus der Absorptionszone I herausgeführte gewaschene Produktgasgemisch wird durch eine Kondensationszone I hindurchgeführt und auf dem Weg des gewaschenen Produktgasgemischs durch die Kondensationszone I aus dem gewaschenen Produktgasgemisch durch direkte und/oder indirekte Kühlung desselben eine wässrige Acrylsäurelösung, die auch von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd gelöst enthält, als Kondensat I mit der Maßgabe auskondensiert, dass ein CO₂ und Wasser enthaltendes Restgasgemisch I verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas sowie Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd als Nebenbestandteile noch wenigstens 10% der im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge enthält,

- wenigstens eine Teilmenge an Kondensat I wird als Absorptionsmittel I in die Absorptionszone I geführt und eine dabei wahlweise verbleibende Restmenge an Kondensat I wird als wässriges Zwischenprodukt I aus der Kondensationszone I herausgeführt,

- das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wird durch eine Absorptionszone II hindurchgeführt, in der im Gleich- oder im Gegenstrom zum Restgasgemisch I als Absorptionsmittel II eine wässrige Alkalibase geführt wird, die auf dem Weg des Restgasgemischs I durch die Absorptionszone II unter Bildung einer wässrigen Alkaliacrylatlösung als Absorbat II neben Acrylsäure auch CO₂ sowie von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd aus dem Restgasgemisch I durch Absorption herauswäscht, wobei ein Restgasgemisch II verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas und einer Restmenge an Acrylsäure auch Wasser enthält,

- das Restgasgemisch II wird aus der Absorptionszone II herausgeführt und das Absorbat II wird der Absorptionszone II als wässriges Zwischenprodukt II entnommen,

- wird aus der Kondensationszone I kein wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raf-

finat II wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt,

- 5 - wird aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat II vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt sowie aus dem wässrigen Zwischenprodukt I die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat I vom gebildeten organischen Extrakt I abgetrennt, und das wässrige Raffinat II und das wässrige Raffinat I werden zur die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung vereinigt (zusammengeführt), aus der wahlweise CO₂ ausgegast wird,

15

oder

- 20 - das wässrige Zwischenprodukt II und das wässrige Zwischenprodukt I werden zu einem wässrigen Zwischenprodukt III vereinigt (zusammengeführt) und aus dem wässrigen Zwischenprodukt III, aus dem zuvor wahlweise CO₂ ausgegast wird, werden die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raffinat III wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt III abgetrennt.

25

95. Verfahren gemäß Ausführungsform 94, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Produktgasgemisch durch die Absorptionszone I geführt wird, nachdem seine Temperatur in einer Kühlzone durch direkte Kühlung mit einer Kühlflüssigkeit verringert worden ist.

30

96. Verfahren gemäß Ausführungsform 95, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlflüssigkeit und das Produktgasgemisch in der Kühlzone im Gleichstrom geführt werden.

97. Verfahren gemäß Ausführungsform 95 oder 96, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit in der Absorptionszone I gebildetes und aus selbiger ausgelassenes Absorbat I verwendet wird und das abgekühlte Produktgasgemisch im Gemisch mit dem zu seiner Kühlung verwendeten Absorbat I aus der Kühlzone in die Absorptionszone I geführt wird.

35

98. Verfahren gemäß Ausführungsform 97, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des als Kühlflüssigkeit eingesetzten Absorbats I 90 bis 120°C beträgt.

40

99. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 98, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs bei dessen Eintritt in die Absorptionszone I 90 bis 180°C beträgt.
- 5 100. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 99, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs bei dessen Eintritt in die Absorptionszone I 95 bis 170°C beträgt.
- 10 101. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 100, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs bei dessen Eintritt in die Absorptionszone I 100 bis 150°C beträgt.
- 15 102. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 101, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs bei dessen Austritt aus der Partialoxidaionszone 150 bis 350°C beträgt.
- 20 103. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 102, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Acrylsäure als Zielprodukt enthaltenden Produktgasgemischs bei dessen Austritt aus der Partialoxidaionszone 200 bis 300°C beträgt.
- 25 104. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 103, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel I in der Absorptionszone I im Gegenstrom zum durch die Absorptionszone I hindurchgeführten Produktgasgemisch geführt wird und die Absorptionszone I trennwirksame Einbauten aufweist.
- 30 105. Verfahren gemäß Ausführungsform 104, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionszone I 1 bis 5 theoretische Trennstufen aufweist.
106. Verfahren gemäß Ausführungsform 104 oder 105, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionszone I 1 bis 3 theoretische Trennstufen aufweist.
- 35 107. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionszone I gegenüber der Umgebung thermisch isoliert betrieben wird.
- 40 108. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass als Absorptionsmittel I in der Kondensationszone I gebildetes und aus dieser herausgeführtes Kondensat I verwendet wird.
109. Verfahren gemäß Ausführungsform 108, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, wenigstens 20 Gew.-% Acrylsäure enthält.

110. Verfahren gemäß Ausführungsform 108, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, wenigstens 30 Gew.-% Acrylsäure enthält.
- 5 111. Verfahren gemäß Ausführungsform 108, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, wenigstens 40 Gew.-% Acrylsäure enthält.
112. Verfahren gemäß Ausführungsform 108, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, wenigstens 50 Gew.-% Acrylsäure enthält.
- 10 113. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 108 bis 112, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, ≤ 95 Gew.-% Acrylsäure enthält.
114. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 108 bis 113, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, ≤ 90 Gew.-% Acrylsäure enthält.
- 15 115. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 108 bis 114, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, 50 bis 80 Gew.-% Acrylsäure enthält.
116. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 108 bis 115, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat I, bezogen auf sein Gewicht, 50 bis 70 Gew.-% Acrylsäure enthält.
- 20 117. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 116, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel I der Absorptionszone I mit einer Temperatur von 40 bis 70°C zugeführt wird.
- 25 118. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 117, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel I der Absorptionszone I mit einer Temperatur von 45 bis 65°C zugeführt wird.
- 30 119. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 118, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Kondensationszone I kein Kondensat I als wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt wird.
120. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 119, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischs in der Kondensationszone I durch direkte Kühlung mit einer Kühlflüssigkeit erfolgt.
- 35 121. Verfahren gemäß Ausführungsform 120, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit aus der Kondensationszone I Kondensat I entnommen, in einem indirekten Wärmeaustauscher abgekühlt und anschließend in die Kondensationszone I rückgeführt wird.
- 40

122. Verfahren gemäß Ausführungsform 121, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Kondensat I aus der Kondensationszone I entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der es in die Kondensationszone I rückgeführt wird, 10 bis 30°C beträgt.
- 5
123. Verfahren gemäß Ausführungsform 121, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Kondensat I aus der Kondensationszone I entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der es in die Kondensationszone I rückgeführt wird, 15 bis 25°C beträgt.
- 10
124. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 120 bis 123, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationszone I trennwirksame Einbauten aufweist und die Kühlflüssigkeit in der Kondensationszone I zum durch die Kondensationszone I geführten, in der Absorptionszone I gewaschenen, Produktgasgemisch im Gegenstrom geführt wird.
- 15
125. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wenigstens 10 % der im aus der Partialoxidentszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 20
126. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wenigstens 15 % der im aus der Partialoxidentszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 25
127. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wenigstens 20 % der im aus der Partialoxidentszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 30
128. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wenigstens 25 % der im aus der Partialoxidentszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 35
129. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 124, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone herausgeführte Restgasgemisch I wenigstens 30 % der im aus der Partialoxidentszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 40
130. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 129, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I $\leq 99,8$ % der im aus

der Partialoxidaionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.

- 5 131. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 129, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I $\leq 99,5$ % der im aus der Partialoxidaionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure enthält.
- 10 132. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 121 bis 131, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Kondensationszone I durch direkte Kühlung des in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischs mit abgekühltem, zuvor der Kondensationszone I entnommenem, Kondensat I bewirkten Kondensation einer wässrigen Acrylsäurelösung zusätzlich eine Absorption von im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemischstrom enthaltener Acrylsäure in Wasser überlagert wird.
- 15 133. Verfahren gemäß Ausführungsform 132, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des der Kondensationszone I als Absorptionsmittel zugeführten Wasserstroms in kg/h kleiner als die Stärke des der Kondensationszone I als Kühlflüssigkeit simultan zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I in kg/h ist.
- 20 134. Verfahren gemäß Ausführungsform 133, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms weniger als 50% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.
- 25 135. Verfahren gemäß Ausführungsform 133, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms weniger als 40% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.
- 30 136. Verfahren gemäß Ausführungsform 133, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms weniger als 30% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.
- 35 137. Verfahren gemäß Ausführungsform 133, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms weniger als 20% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.
- 40 138. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 133 bis 137, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms nicht weniger als 1% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.

139. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 133 bis 137, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des Wasserstroms nicht weniger als 5% der Stärke des zugeführten Stroms an abgekühltem Kondensat I ist.
- 5 140. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 118 oder gemäß einer der Ausführungsformen 120 bis 139, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt wird.
- 10 141. Verfahren gemäß Ausführungsform 140, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $M = G_I / G_{II}$ der im wässrigen Zwischenprodukt I enthaltenen molaren Gesamtmenge G_I an Acrylsäure und deren konjugierter Base zu der im wässrigen Zwischenprodukt II enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{II} an Acrylsäure und deren konjugierter Base > 0 bis 6:1 beträgt.
- 15 142. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass M 1:6 bis 6:1 beträgt.
143. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass $M > 0$ bis 5:1 beträgt.
- 20 144. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass M 1:5 bis 5:1 beträgt.
145. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass $M > 0$ bis 4:1 beträgt.
- 25 146. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass M 1:4 bis 4:1 beträgt.
- 30 147. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass M 2:1 bis 5:1 beträgt.
148. Verfahren gemäß Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass M 2:1 bis 4:1 beträgt.
- 35 149. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 148, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 15 bis 85 Gew.-% Wasser enthält.
- 40 150. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 149, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 30 bis 80 Gew.-% Wasser enthält.

151. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 150, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 40 bis 70 Gew.-% Wasser enthält.
- 5
152. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 151, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, 50 bis 65 Gew.-% Wasser enthält.
- 10
153. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 149 bis 152, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, nicht mehr als 65 Gew.-% Wasser enthält.
- 15
154. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 149 bis 152, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, nicht mehr als 60 Gew.-% Wasser enthält.
- 20
155. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 154, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase eine wässrige Lösung ist, die wenigstens ein Alkalisalz aus der Gruppe bestehend aus den Alkalioxiden, den Alkalihydroxiden, den Alkalicarbonaten, den Alkalihydrogencarbonaten sowie den Hydraten der vorgenannten Salze gelöst oder gelöst und suspendiert enthält.
- 25
156. Verfahren gemäß Ausführungsform 155, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Alkalisalz wenigstens ein Salz aus der Gruppe bestehend aus Li_2O , LiOH , LiHCO_3 , Li_2CO_3 , Na_2O , NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2O , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 und den Hydraten der vorgenannten Salze ist.
- 30
157. Verfahren gemäß Ausführungsform 155 oder 156, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Alkalisalz ein Salz des Kaliums und/oder Natriums ist.
158. Verfahren gemäß Ausführungsform 155 oder 156, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Alkalisalz ein Salz des Natriums ist.
- 35
159. Verfahren gemäß Ausführungsform 155 oder 156, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Alkalisalz KOH und/oder NaOH ist.
- 40
160. Verfahren gemäß Ausführungsform 155 oder 156, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Alkalisalz NaOH ist.

161. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 160, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, wenigstens 10 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 5 162. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 160, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, wenigstens 20 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 10 163. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 160, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, wenigstens 30 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 15 164. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 160, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, wenigstens 40 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 20 165. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 164, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, nicht mehr als 60 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 25 166. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 155 bis 164, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, nicht mehr als 50 Gew.-% des wenigstens einen Alkalisalzes enthält.
- 30 167. Verfahren gemäß Ausführungsform 155, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, 20 bis 40 Gew.-% NaOH und/oder KOH enthält.
168. Verfahren gemäß Ausführungsform 155, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Alkalibase, bezogen auf ihr Gewicht, 20 bis 30 Gew.-% NaOH und/oder KOH enthält.
- 35 169. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 168, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II mit einer Temperatur von 0 bis 60°C zugeführt wird.
170. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 169, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II mit einer Temperatur von 5 bis 60°C zugeführt wird.
- 40 171. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 170, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II mit einer Temperatur von 10 bis 50°C zugeführt wird.

172. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 171, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II mit einer Temperatur von 15 bis 40°C zugeführt wird.
- 5 173. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 172, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II der Absorptionszone II mit einer Temperatur von 15 bis 30°C zugeführt wird.
174. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 173, dadurch gekennzeichnet, dass
10 der pH-Wert des Absorptionsmittels II wenigstens 8 beträgt.
175. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 173, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Absorptionsmittels II wenigstens 10 beträgt.
- 15 176. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 173, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Absorptionsmittels II wenigstens 12 beträgt.
177. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 173, dadurch gekennzeichnet, dass
20 der pH-Wert des Absorptionsmittels II wenigstens 14 beträgt.
178. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 177, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel II und das aus der Kondensationszone I heraus- und durch die Absorptionszone II geführte Restgasgemisch I innerhalb der Absorptionszone II im Gegenstrom zueinander geführt werden.
25
179. Verfahren gemäß Ausführungsform 178, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionszone II trennwirksame Einbauten aufweist.
180. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 179, dadurch gekennzeichnet, dass
30 das molare Mengenverhältnis $MV = G_{MI} / G_{MII}$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MI} an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MII} an Acrylsäure wenigstens 20 : 100 beträgt.
- 35 181. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 180, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = G_{MI} / G_{MII}$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MI} an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge G_{MII} an Acrylsäure wenigstens 40 : 100 beträgt.
40
182. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 181, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = G_{MI} / G_{MII}$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen mo-

laren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure wenigstens 60 : 100 beträgt.

- 5 183. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 182, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure ≤ 200 : 100 beträgt.
- 10 184. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 183, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure ≤ 150 : 100 beträgt.
- 15 185. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 184, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure ≤ 110 : 100 beträgt.
- 20 186. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 181, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure 50 bis 95 : 100 beträgt.
- 25 187. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 181, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure 60 bis 85 : 100 beträgt.
- 30 188. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 181, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV = GMI / GMII$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im in der Absorptionszone I gewaschenen Produktgasgemisch enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII an Acrylsäure 65 bis 75 : 100 beträgt.
- 35 40 189. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen

molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 50 : 100$ beträgt.

190. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 70 : 100$ beträgt.
191. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 90 : 100$ beträgt.
192. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
15 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 100 : 100$ beträgt.
193. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 150 : 100$ beträgt.
194. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
25 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 200 : 100$ beträgt.
195. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
30 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 250 : 100$ beträgt.
196. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass
35 das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge GMII* an Acrylsäure $\geq 300 : 100$ beträgt.

197. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge $GMII^*$ an Acrylsäure $\leq 1000 : 100$ beträgt.
- 5
198. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge $GMII^*$ an Acrylsäure $\leq 800 : 100$ beträgt.
- 10
199. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 188, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Mengenverhältnis $MV^* = GMI / GMII^*$ der im Absorptionsmittel II enthaltenen molaren Gesamtmenge GMI an Alkalimetallkationen zur im Restgasgemisch I enthaltenen molaren Gesamtmenge $GMII^*$ an Acrylsäure $\leq 600 : 100$ beträgt.
- 15
200. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 199, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der theoretischen Trennstufen in der Absorptionszone II nicht mehr als fünf beträgt.
- 20
201. Verfahren gemäß Ausführungsform 200, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der theoretischen Trennstufen in der Absorptionszone II wenigstens 1 beträgt.
202. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 201, dadurch gekennzeichnet, dass der Absorption in der Absorptionszone II eine Abkühlung des durch die Absorptionszone II geführten Restgasgemischs I durch direkte und/oder indirekte Kühlung überlagert wird.
- 25
203. Verfahren gemäß Ausführungsform 202, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung durch eine direkte Kühlung mit einer Kühlflüssigkeit bewirkt wird.
- 30
204. Verfahren gemäß Ausführungsform 203, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit aus der Absorptionszone II Absorbat II entnommen, in einem indirekten Wärmeaustauscher abgekühlt und anschließend in die Absorptionszone II rückgeführt wird.
- 35
205. Verfahren gemäß Ausführungsform 204, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz, zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Absorbat II der Absorptionszone II entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der es nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Absorptionszone II rückgeführt wird, 5 bis 30°C beträgt.
- 40
206. Verfahren gemäß Ausführungsform 204, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz, zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Absorbat II der Absorptionszone II entnommen,

und derjenigen Temperatur, mit der es nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Absorptionszone II rückgeführt wird, 5 bis 15°C beträgt.

207. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 206, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das aus der Absorptionszone II herausgeführte wässrige Zwischenprodukt II eine Temperatur von 40 bis 60°C aufweist.
208. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 207, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II wenigstens 60 % des im aus der Partialoxida-
tionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
209. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 207, dadurch gekennzeichnet, dass
15 das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II wenigstens 70 % des im aus der Partialoxida-
tionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
210. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 207, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II wenigstens 80 % des im aus der Partialoxida-
tionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
211. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 207, dadurch gekennzeichnet, dass
25 das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II wenigstens 90 % des im aus der Partialoxida-
tionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
212. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 211, dadurch gekennzeichnet, dass
30 eine Teilmenge an Restgasgemisch II als Kreisgas in das Reaktionsgaseingangsgemisch der Partialoxida-
tionszone rückgeführt wird.
213. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 211, dadurch gekennzeichnet, dass
35 das aus der Absorptionszone II herausgeführte Restgasgemisch II durch eine Kondensa-
tionszone II hindurchgeführt und auf dem Weg des Restgasgemischs II durch die Kondensa-
tionszone II hindurch durch direkte und/oder indirekte Abkühlung des Restgasgemischs II
aus selbigem ein wässriges Kondensat II auskondensiert und gebildetes Kondensat II sowie
das bei der Kondensation gasförmig verbleibende Restgasgemisch als Restgasgemisch III
aus der Kondensationszone II herausgeführt wird.
- 40 214. Verfahren gemäß Ausführungsform 213, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Kon-
densationszone II herausgeführte Kondensat II eine Temperatur von 30 bis 50°C aufweist.

215. Verfahren gemäß Ausführungsform 213 oder 214, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung des Restgasgemischs II durch direkte Kühlung mit einer Kühlflüssigkeit erfolgt.
216. Verfahren gemäß Ausführungsform 215, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit aus der Kondensationszone II Kondensat II entnommen, in einem indirekten Wärmeaustauscher abgekühlt und anschließend in die Kondensationszone II rückgeführt wird.
217. Verfahren gemäß Ausführungsform 216, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz, zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Kondensat II der Kondensationszone II entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der es nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Kondensationszone II rückgeführt wird, 5 bis 30°C beträgt.
218. Verfahren gemäß Ausführungsform 216 dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz, zwischen derjenigen Temperatur, mit der das Kondensat II der Kondensationszone II entnommen, und derjenigen Temperatur, mit der es nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers abgekühlt in die Kondensationszone II rückgeführt wird, 5 bis 15°C beträgt.
219. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 216 bis 218, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat II nach Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers eine Temperatur von 20 bis 40°C aufweist.
220. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 215 bis 219, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlflüssigkeit in der Kondensationszone II im Gegenstrom zum durch die Kondensationszone II geführten Restgasgemisch II geführt wird.
221. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 220, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Kondensationszone II Kondensat II herausgeführt und der Herstellung der als Absorptionsmittel II eingesetzten wässrigen Alkalibase zugeführt und/oder zusätzlich zum Absorptionsmittel II der Absorptionszone II zugeführt wird.
222. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 221, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationszone II trennwirksame Einbauten aufweist.
223. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 222, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgasgemisch III wenigstens 60 % des im aus der Partialoxidaionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
224. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 222, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgasgemisch III wenigstens 70 % des im aus der Partialoxidaionszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.

225. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 222, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgasgemisch III wenigstens 80 % des im aus der Partialoxidationszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
- 5 226. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 222, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgasgemisch III wenigstens 90 % des im aus der Partialoxidationszone herausgeführten Produktgasgemisch enthaltenen Acroleins enthält.
- 10 227. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 213 bis 226, dadurch gekennzeichnet, dass eine Teilmenge an Restgasgemisch III als Kreisgas in das Reaktionsgaseingangsgemisch der Partialoxidationszone rückgeführt wird.
- 15 228. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 227, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine im Reaktionsgaseingangsgemisch enthaltene, von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas bei Normaldruck einen Siedepunkt $\leq -10^{\circ}\text{C}$ aufweist.
- 20 229. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 228, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, 30 bis 90 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
230. Verfahren gemäß Ausführungsform 229, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, 40 bis 90 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 25 231. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 230, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, 60 bis 85 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 30 232. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 231, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, 70 bis 85 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 35 233. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 229, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 30 bis 90 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 40 234. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 230, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 40 bis 90 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.

235. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 231, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 60 bis 85 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 5
236. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 232, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 70 bis 85 Vol.-% des wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgases enthält.
- 10
237. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 236, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, zu wenigstens 0,05 Vol.-% CO₂ enthält.
- 15
238. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 237, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 0,1 bis 20 Vol.-% CO₂ enthält.
- 20
239. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 238, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidationszone, bezogen auf sein Volumen, 0,2 bis 10 Vol.-% CO₂ enthält.
- 25
240. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 239, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas zu wenigstens 60 Vol.-% seiner Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff besteht.
- 30
241. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 239, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas zu wenigstens 80 Vol.-% seiner Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff besteht.
- 35
242. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 239, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas zu wenigstens 90 Vol.-% seiner Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff besteht.
- 40
243. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 239, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas zu wenigstens 95 Vol.-% seiner Gesamtmenge aus molekularem Stickstoff besteht.
244. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 239, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine von CO₂ und Wasser verschiedene inerte Verdünnungsgas bis zu 50 Vol.-% seiner Gesamtmenge aus Propan besteht.

245. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 244, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidaionszone, bezogen auf sein Volumen, 1 bis 50 Vol.-% H₂O enthält.
- 5 246. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 245, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidaionszone, bezogen auf sein Volumen, 3 bis 25 Vol.-% H₂O enthält.
- 10 247. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 246, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidaionszone, bezogen auf sein Volumen, 0.5 bis 20 Vol.-% Acrylsäure enthält.
- 15 248. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 247, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch der Partialoxidaionszone, bezogen auf sein Volumen, 2 bis 15 Vol.-% Acrylsäure enthält.
- 20 249. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 248, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in den verschiedenen Zonen des Verfahrens im Bereich 0,5 bis 5 bar liegt.
- 25 250. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 249, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in den verschiedenen Zonen des Verfahrens im Bereich 1,05 bis 4 bar liegt.
- 25 251. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 250, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in den verschiedenen Zonen des Verfahrens im Bereich 1,1 bis 3 bar liegt.
- 30 252. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 251, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in den verschiedenen Zonen des Verfahrens im Bereich 1,5 bis 3 bar liegt.
- 35 253. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 252, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionszone I, die Kondensationszone I, die Absorptionszone II und eine wahlweise zusätzliche Kondensationszone II als in ein- und derselben Trennkolonne befindliche, in der vorgeannten Abfolge übereinander angeordnete, Kolonnenabschnitte ausgeführt sind und das Produktgasgemisch die Trennkolonne von unten nach oben durchströmt.
- 40 254. Verfahren gemäß Ausführungsform 253, dadurch gekennzeichnet, dass ein eine Absorptions- oder eine Kondensationszone bildender Kolonnenabschnitt gegenüber dem sich von unten nach oben an ihn anschließenden Kolonnenabschnitt durch wenigstens einen Kaminboden abgegrenzt wird.
255. Verfahren gemäß Ausführungsform 254, dadurch gekennzeichnet, dass der den Kolonnenabschnitt, der die Kondensationszone I bildet, gegen den Kolonnenabschnitt, der die Ab-

sorptionszone II bildet, abgrenzende Kaminboden für in dem Kolonnenabschnitt, der die Absorptionszone II bildet, gebildetes Absorbat II nicht durchlässig ist.

256. Verfahren gemäß Ausführungsform 254 oder 255, dadurch gekennzeichnet, dass der den
5 Kolonnenabschnitt, der die Absorptionszone I bildet, gegen den Kolonnenabschnitt, der die Kondensationszone I bildet, abgrenzende Kaminboden für in dem Kolonnenabschnitt, der die Kondensationszone I bildet, gebildetes Kondensat I durchlässig ist.
257. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 254 bis 256, dadurch gekennzeichnet, dass
10 der Kolonnenabschnitt, der die Absorptionszone II bildet, gegen den Kolonnenabschnitt, der eine Kondensationszone II bildet, abgrenzende Kaminboden für in dem Kolonnenabschnitt, der die Kondensationszone II bildet, gebildetes Kondensat II durchlässig ist.
258. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 118 oder 120 bis 257, dadurch ge-
15 kennzeichnet, dass aus der Kondensationszone I herausgeführtes wässriges Zwischenprodukt I und aus der Absorptionszone II herausgeführtes wässriges Zwischenprodukt II zu wässrigem Zwischenprodukt III vereinigt und eine CO₂-Ausgasung des wässrigen Zwischenproduktes III durchgeführt wird.
- 20 259. Verfahren gemäß Ausführungsform 258, dadurch gekennzeichnet, dass die CO₂-Ausgasung des wässrigen Zwischenproduktes III bei einer Temperatur von 95 bis 115°C durchgeführt wird.
260. Verfahren gemäß Ausführungsform 259, dadurch gekennzeichnet, dass die CO₂-Ausgasung
25 des wässrigen Zwischenproduktes III bei einer Temperatur von 100 bis 110°C durchgeführt wird.
261. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 258 bis 260, dadurch gekennzeichnet, dass
30 nach beendeter CO₂-Ausgasung des wässrigen Zwischenproduktes III im wässrigen Zwischenprodukt III molekularer Sauerstoff gelöst wird.
262. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 261, dadurch gekennzeichnet, dass
35 die Extraktion von wässrigem, zuvor gegebenenfalls an CO₂ ausgegastem, Zwischenprodukt III, oder von wässrigem Zwischenprodukt II, oder von wässrigem Zwischenprodukt I und wässrigem Zwischenprodukt II in einer Extraktionskolonne durchgeführt wird.
263. Verfahren gemäß Ausführungsform 262, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionskolonne eine pulsierte Siebbodenkolonne ist.
- 40 264. Verfahren gemäß Ausführungsform 262 oder 263, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $V_K : V_D$, von in der Extraktionskolonne befindlichem Gesamtvolumen V_K an kontinu-

ierlicher Phase zu in der Extraktionskolonne befindlichem Gesamtvolumen V_D an in der Extraktionskolonne befindlicher disperser Phase, 10 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt.

- 5 265. Verfahren gemäß Ausführungsform 264, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $V_K : V_D$ 5 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.
- 10 266. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 262 bis 265, dadurch gekennzeichnet, dass das jeweilige wässrige Zwischenprodukt und das organische Extraktionsmittel der Extraktionskolonne mit einer im Bereich 1 bis 80°C liegenden Temperatur zugeführt wird.
- 15 267. Verfahren gemäß Ausführungsform 266, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturunterschied, zwischen diejenige Temperatur, mit der das jeweilige wässrige Zwischenprodukt der Extraktionskolonne zugeführt wird, und derjenigen Temperatur, mit der das organische Extraktionsmittel der Extraktionskolonne zugeführt wird, nicht mehr als 20°C beträgt.
- 20 268. Verfahren gemäß Ausführungsform 267, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturunterschied 0 bis 15°C beträgt.
269. Verfahren gemäß Ausführungsform 267, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturunterschied 0 bis 10°C beträgt.
- 25 270. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 262 bis 269, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionskolonne 1 bis 15 theoretische Trennstufen aufweist.
271. Verfahren gemäß Ausführungsform 270, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionskolonne 3 bis 10 theoretische Trennstufen aufweist.
- 30 272. Verfahren gemäß Ausführungsform 270 oder 271, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionskolonne 4 bis 8 theoretische Trennstufen aufweist.
- 35 273. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 262 bis 272, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel der Extraktionskolonne mit einem Massenstrom M_O [kg/h] und das jeweilige wässrige Zwischenprodukt der Extraktionskolonne mit einem Massenstrom M_Z [kg/h] zugeführt wird, und das Verhältnis $M_O : M_Z$ 0,1 bis 10 beträgt.
274. Verfahren gemäß Ausführungsform 273, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $M_O : M_Z$ 0,1 bis 5 beträgt.
- 40 275. Verfahren gemäß Ausführungsform 273 oder 274, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $M_O : M_Z$ 0,1 bis 2 beträgt.

276. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 273 bis 275, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $M_O : M_Z$ 0,1 bis 1 beträgt.
277. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 262 bis 276, dadurch gekennzeichnet, dass das jeweilige wässrige Zwischenprodukt der Extraktionskolonne als disperse Phase und das organische Extraktionsmittel der Extraktionskolonne als kontinuierliche Phase zugeführt wird.
278. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 277, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel bei 20°C und Normaldruck in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, aufweist.
279. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 277, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel bei 20°C und Normaldruck in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, aufweist.
280. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 277, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel bei 20°C und Normaldruck in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, aufweist.
281. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 280, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel keine Amingruppe $-NH_2$, keine Sulfonsäuregruppe $-SO_3$, keine Carboxylgruppe $-COOH$ und keine Anhydridgruppe $-COOCO-$ aufweist.
282. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 281, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel wenigstens ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus:
- aromatischen Kohlenwasserstoffen, alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, linearen, verzweigten und cyclischen paraffinischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten paraffinischen Kohlenwasserstoffen, Alkylethern aromatischer Kohlenwasserstoffe, Arylethern aromatischer Kohlenwasserstoffe, aliphatischen und cycloaliphatischen Ethern mit wenigstens 4 C-Atomen, aromatischen Carbonylverbindungen, aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen mit wenigstens 5 C-Atomen, Estern von aliphatischen C_1 - C_4 -Monocarbonsäuren und C_1 - C_6 -Alkanolen oder Cycloalkanolen, halogenierten Alkanolen, halogenierten arylsubstituierten Alkanolen und den Di-alkylestern von aliphatischen, olefinischen und aromatischen Dicarbonsäuren, ist.
283. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 282, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel wenigstens ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus:
- Benzol, Diphenyl, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Cumol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Monofluorbenzol, Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Tetradekan, Pet-

rolether Benzinfraktionen, Chloroform, Dichlormethan, Chlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, Trichlorethan, 2,4-Di-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-Butylphenol, Anisol, Diphenylether, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Benzophenon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Methylisoamylketon, Diethylketon, Ethylpropylketon, Ethylbutylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Trimethylcyclohexanon, Isobutylformiat, Ethylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Isoamylacetat, Cyclohexylacetat, n-Hexylacetat, Isobutylpropionat, Isobutylbutyrat, Isobutylisobutytrat, Hexafluoro-2-phenyl-2-propanol, Maleinsäurediethylester, Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester, ist.

284. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 282, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel wenigstens ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Dichlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,1-Dichlorethan, dem eutektischen Gemisch aus 2,4-Di-tert.-Butylphenol und 2,6-Di-tert.-Butylphenol, Diphyll, Toluol, Chlorbenzol, Fluorbenzol und Benzol, ist.

285. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 284, dadurch gekennzeichnet, dass die dynamische Viskosität des organischen Extraktionsmittels unter den Extraktionsbedingungen im Bereich 0,3 mPa·s bis 50 mPa·s liegt.

286. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 285, dadurch gekennzeichnet, dass die dynamische Viskosität des organischen Extraktionsmittels unter den Extraktionsbedingungen im Bereich 0,3 mPa·s bis 1 mPa·s liegt.

287. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 286, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 300 \text{ kg/m}^3$ beträgt.

288. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 287, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 15 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 250 \text{ kg/m}^3$ beträgt.

289. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 288, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 25 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 200 \text{ kg/m}^3$ beträgt.

290. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 289, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der

Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 30 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ beträgt.

- 5 291. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 290, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 40 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ beträgt.
- 10 292. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 291, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Massendichte des organischen Extraktionsmittels und der Massendichte des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes unter den Extraktionsbedingungen $\geq 50 \text{ kg/m}^3$ und $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ beträgt.
- 15 293. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 292, dadurch gekennzeichnet, dass das vom jeweiligen organischen Extrakt abgetrennte wässrige Raffinat organisches Extraktionsmittel gelöst enthält und das gelöst enthaltene organische Extraktionsmittel vom wässrigen Raffinat extraktiv, adsorptiv und/oder rektifikativ abgetrennt wird.
- 20 294. Verfahren gemäß Ausführungsform 293, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte organische Extraktionsmittel in die Extraktion des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes rückgeführt wird.
- 25 295. Verfahren gemäß Ausführungsform 293, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel vom wässrigen Raffinat rektifikativ abgetrennt und in die Extraktionskolonne der Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 262 bis 277 rückgeführt wird.
- 30 296. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 293 bis 295, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel vom wässrigen Raffinat rektifikativ abgetrennt wird und die rektifikative Abtrennung in einer trennwirksamen Einbauten aufweisenden Rektifikationskolonne durchgeführt wird, die lediglich einen Abtriebsteil aufweist.
- 35 297. Verfahren gemäß Ausführungsform 296, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Raffinat der Rektifikationskolonne auf deren oberste theoretische Trennstufe zugeführt wird.
- 40 298. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 297, dadurch gekennzeichnet, dass das im jeweiligen organischen Extrakt enthaltene Extraktionsmittel vom organischen Extrakt abgetrennt und in die Extraktion des jeweiligen wässrigen Zwischenproduktes rückgeführt wird.
299. Verfahren gemäß Ausführungsform 298, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Extraktionsmittels vom organischen Extrakt rektifikativ in einer Rektifikationskolonne durchgeführt wird, die einen Abtriebsteil und einen Verstärkungsteil aufweist.

300. Verfahren gemäß Ausführungsform 299, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel bei Normaldruck einen Siedepunkt aufweist, der oberhalb desjenigen von Benzaldehyd beim entsprechenden Druck liegt, und das organische Extrakt der Rektifikationskolonne in deren Mittelteil oder darunter, jedoch wenigstens zwei theoretische Trennstufen oberhalb des Kolonnensumpfes, zugeführt, und das abgetrennte organische Extraktionsmittel dem Sumpf der Rektifikationskolonne entnommen wird.
301. Verfahren gemäß Ausführungsform 300, dadurch gekennzeichnet, dass der Abtriebsteil der Rektifikationskolonne als eine Seitenabzugskolonne ausgestaltet ist, in der sich zwischen dem Kolonnenkopf und der Stelle, an der das organische Extrakt der Rektifikationskolonne zugeführt wird, ein Fangboden befindet, und von der auf diesem auflaufenden Flüssigkeit eine Teilmenge als Aldehydauslass aus der Rektifikationskolonne herausführt wird.
302. Verfahren gemäß Ausführungsform 299, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Extraktionsmittel bei Normaldruck einen Siedepunkt aufweist, der tiefer als derjenige von Acrylsäure beim entsprechenden Druck liegt, und das organische Extrakt der Rektifikationskolonne in deren Mittelteil oder darüber, jedoch wenigstens zwei theoretische Trennstufen unterhalb des Kolonnenkopfes, zugeführt, und das abgetrennte organische Extraktionsmittel der Extraktionskolonne am Kolonnenkopf entnommen wird.
303. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 302, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Absorptionszone I ausgelassene Absorbat I Acrylsäure als Monomeres und als Michael-Addukt an sich selbst enthält und eine Teilmenge an aus der Absorptionszone I ausgelassenem Absorbat I einer Rückgewinnungseinheit von im Absorbat I als Monomeres und als Michael-Addukt an sich selbst enthaltener Acrylsäure zugeführt wird.
304. Verfahren gemäß Ausführungsform 303, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückgewinnungseinheit eine Rückgewinnungskolonne ist, und das Absorbat I in den Sumpf der Rückgewinnungskolonne zugeführt wird.
305. Verfahren gemäß Ausführungsform 304, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Sumpf der Rückgewinnungskolonne 140 bis 230°C beträgt.
306. Verfahren gemäß Ausführungsform 304 oder 305, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Sumpf der Rückgewinnungskolonne 160 bis 210°C beträgt.
307. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 304 bis 306, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückgewinnungskolonne trennwirksame Einbauten aufweist oder an trennwirksamen Einbauten frei ist.

308. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 304 bis 307, dadurch gekennzeichnet, dass in der Rückgewinnungskolonne eine die Acrylsäure enthaltende Leichtsiederfraktion in die Dampfphase überführt und diese Dampfphase in die Absorptionszone I geführt wird.
- 5 309. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 304 bis 307, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Partialoxidationszone herausgeführte Produktgasgemisch, bevor es durch die Absorptionszone I hindurchgeführt wird, in einer Kühlzone abgekühlt und in der Rückgewinnungskolonne eine die Acrylsäure enthaltende Leichtsiederfraktion in die Dampfphase überführt sowie diese Dampfphase zusammen mit dem Produktgasgemisch in die Kühlzone geführt wird.
- 10
310. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 309, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung Propan, Propen, Acrolein, Propionsäure, Propanol, Propionaldehyd und/oder Glycerin ist.
- 15
311. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 310, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung am Reaktionsgaseingangsgemisch 4 bis 20 Vol.-% beträgt.
- 20
312. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 311, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung am Reaktionsgaseingangsgemisch 5 bis 15 Vol.-% beträgt.
- 25
313. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 312, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der wenigstens einen C₃-Vorläuferverbindung am Reaktionsgaseingangsgemisch 6 bis 12 Vol.-% beträgt.
- 30
314. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 313, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die Stöchiometrie der Partialoxidationsreaktion, einen Überschuss an molekularem Sauerstoff aufweist.
- 35
315. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 314, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 1 Vol.-% Wasser aufweist.
- 36
316. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 315, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung Propen und/oder Acrolein ist.
- 40
317. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 316, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung Propen ist.

318. Verfahren gemäß Ausführungsform 316 oder 317, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen durch ein Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung von Propan zu Propen erzeugt worden und gemeinsam mit dabei nicht umgesetzttem Propan im Reaktionsgaseingangsgemisch für die Partialoxidaionszone enthalten ist.
319. Verfahren gemäß Ausführungsform 318, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge an Restgasgemisch II oder an Restgasgemisch III in das Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung rückgeführt wird.
320. Verfahren gemäß Ausführungsform 317, dadurch gekennzeichnet dass als Quelle für das im Reaktionsgaseingangsgemisch enthaltene Propen polymer grade Propen oder chemical grade Propen eingesetzt wird.
321. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 320, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch 4 bis 20 Vol.-% Propen enthält.
322. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 321, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch 5 bis 15 Vol.-% Propen enthält.
323. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 322, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch 6 bis 12 Vol.-% Propen enthält.
324. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 323, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen molare Menge an Propen,
> 0 bis 3 mol-% Cyclopropan enthält.
325. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 324, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen molare Menge an Propen,
≥ 10 molppb bis 3 mol-% Cyclopropan enthält.
326. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 325, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen molare Menge an Propen,
≥ 50 molppb bis 2 mol-% Cyclopropan enthält.
327. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 326, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen molare Menge an Propen,
≥ 100 molppb bis 1 mol-% Cyclopropan enthält.

328. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 327, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen Molare menge an Propen,
5 ≥ 1 molppm bis 0,8 mol-% Cyclopropan enthält.
329. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 328, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf die in ihm enthaltenen molare Menge an Propen,
10 ≥ 10 molppm bis 0,5 mol-% Cyclopropan enthält.
330. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 329, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 1 Vol.-% Wasser enthält.
15
331. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 330, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 2 Vol.-% Wasser enthält.
- 20 332. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 331, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 3 Vol.-% Wasser enthält.
- 25 333. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 332, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 4 Vol.-% Wasser enthält.
- 30 334. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 333, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 5 Vol.-% Wasser enthält.
- 35 335. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 334, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 7 Vol.-% Wasser enthält.
336. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 335, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 9 Vol.-% Wasser enthält.
- 40 337. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 336, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, wenigstens 15 Vol.-% Wasser enthält.

338. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 337, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgaseingangsgemisch, bezogen auf sein Volumen, nicht mehr als 30 Vol.-% Wasser enthält.
- 5
339. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 338, dadurch gekennzeichnet, dass die Partialoxidationszone eine erste Reaktionsstufe 1 und eine zweite Reaktionsstufe 2 umfasst, wobei in der Reaktionsstufe 1 im Wesentlichen das im Reaktionsgaseingangsgemisch enthaltene Propen zu Acrolein, und in der Reaktionsstufe 2 im Wesentlichen das in der Reaktionsstufe 1 gebildete Acrolein zu Acrylsäure partialoxidiert wird.
- 10
340. Verfahren gemäß Ausführungsform 339, dadurch gekennzeichnet dass das in der Reaktionsstufe 1 gebildete Acrolein, ohne zuvor vom Produktgasgemisch der Reaktionsstufe 1 abgetrennt zu werden, in der Reaktionsstufe 2 zu Acrylsäure partialoxidiert wird.
- 15
341. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 340, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe 1 ein Katalysatorfestbett 1 aufweist, dessen Katalysatoren als Aktivmasse wenigstens ein Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid aufweisen.
- 20
342. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 317 bis 341, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe 2 ein Katalysatorfestbett 2 aufweist, dessen Katalysatoren als Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid aufweisen.
- 25
343. Verfahren gemäß Ausführungsform 341 oder 342, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen der Reaktionsstufe 1 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch bei einer Temperatur im Bereich 250 bis 490°C durch das Katalysatorfestbett 1 geführt wird.
- 30
344. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 343, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen der Reaktionsstufe 1 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch bei einer Temperatur im Bereich 270 bis 450°C durch das Katalysatorfestbett 1 geführt wird.
- 35
345. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 344, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen der Reaktionsstufe 1 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch bei einer Temperatur im Bereich 280 bis 420°C durch das Katalysatorfestbett 1 geführt wird.
- 40

346. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 345, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen der Reaktionsstufe 1 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch bei einer Temperatur im Bereich 300 bis 380°C durch das Katalysatorfestbett 1 geführt wird.
347. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 346, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrolein der Reaktionsstufe 2 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs 2 zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch 2 bei einer Temperatur im Bereich 180 bis 390°C durch das Katalysatorfestbett 2 geführt wird.
348. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 347, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrolein der Reaktionsstufe 2 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs 2 zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch 2 bei einer Temperatur im Bereich 200 bis 370°C durch das Katalysatorfestbett 2 geführt wird.
349. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 348, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrolein der Reaktionsstufe 2 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs 2 zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch 2 bei einer Temperatur im Bereich 200 bis 320°C durch das Katalysatorfestbett 2 geführt wird.
350. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 349, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrolein der Reaktionsstufe 2 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs 2 zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, und das Reaktionsgaseingangsgemisch 2 bei einer Temperatur im Bereich 220 bis 300°C durch das Katalysatorfestbett 2 geführt wird.
351. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 350, dadurch gekennzeichnet, dass der Propenumsatz in der ersten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Propen enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch die erste Reaktionsstufe, ≥ 80 mol-% beträgt.
352. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 351, dadurch gekennzeichnet, dass der Propenumsatz in der ersten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Propen enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch die erste Reaktionsstufe, ≥ 90 mol-% beträgt.
353. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 352, dadurch gekennzeichnet, dass der Propenumsatz in der ersten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang

des Propen enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch die erste Reaktionsstufe, $\leq 99,9$ mol-% beträgt.

354. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 353, dadurch gekennzeichnet, dass
5 der Acroleinumsatz in der zweiten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Acroleins durch die zweite Reaktionsstufe, ≥ 80 mol-% beträgt.
355. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 353, dadurch gekennzeichnet, dass
10 der Acroleinumsatz in der zweiten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Acroleins durch die zweite Reaktionsstufe, ≥ 90 mol-% beträgt.
356. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 355, dadurch gekennzeichnet, dass
15 der Acroleinumsatz in der zweiten Reaktionsstufe, bezogen auf einen einmaligen Durchgang des Acroleins durch die zweite Reaktionsstufe, $\leq 99,99$ mol-% beträgt.
357. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 343 bis 357, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das Propen der Reaktionsstufe 1 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ und ≤ 3 enthält.
358. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 343 bis 357, dadurch gekennzeichnet, dass
25 das Acrolein der Reaktionsstufe 2 als Bestandteil eines Reaktionsgaseingangsgemischs 2 zugeführt wird, das molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ und ≤ 2 enthält.
359. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 358, dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Reaktionsstufe 1 ein Katalysatorfestbett 1 aufweist, dessen Katalysatoren als Aktivmasse wenigstens ein Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel I,
- $$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n \quad (I),$$

in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

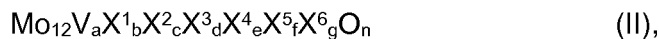
- 35 $X^1 =$ Nickel und/oder Kobalt,
 $X^2 =$ Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 $X^3 =$ Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
 $X^4 =$ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- 40 $a =$ 0,5 bis 5,
 $b =$ 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
 $c =$ 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,
 $d =$ 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

- e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,
 f = 0 bis 10, und
 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

5

aufweisen.

360. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 349, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe 2 ein Katalysatorfestbett 2 aufweist, dessen Katalysatoren als Aktivmas-
- 10 se wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid der allgemeinen Formel II,



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

- X¹ = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 X² = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 X³ = Sb und/oder Bi,
 X⁴ = eines oder mehrere Alkalimetalle,
 20 X⁵ = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
 X⁶ = Si, Al, Ti und/oder Zr,

25

- a = 1 bis 6,
 b = 0,2 bis 4,
 c = 0,5 bis 18,
 d = 0 bis 40,
 e = 0 bis 2,
 f = 0 bis 4,
 g = 0 bis 40, und

30

- n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

aufweisen.

- 35 361. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 360, dadurch gekennzeichnet, dass die Belastung des Katalysatorfestbetts 1 mit Propen $\geq 80 \text{ NI/l·h}$ bis $\leq 250 \text{ NI/l·h}$ beträgt.

362. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 341 bis 360, dadurch gekennzeichnet, dass die Belastung des Katalysatorfestbetts 2 mit Acrolein $\geq 60 \text{ NI/l·h}$ bis $\leq 250 \text{ NI/l·h}$ beträgt.

40

363. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 339 bis 362, dadurch gekennzeichnet, dass der Arbeitsdruck in der Reaktionsstufe 1 und in der Reaktionsstufe 2 0,5 bis 5 bar beträgt.

364. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 363, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Partialoxidaionszone erhaltene Produktgasgemisch die nachfolgenden Gehalte aufweist:

5

0,4 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, Wasser,

0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, CO₂,

10

1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Produktgasgemischs, Acrylsäure,

sowie bezogen auf das im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtgewicht an Acrylsäure,

15

≥ 50 Gew.ppm bis ≤ 0,25 Gew.-% Propionsäure,

≥ 200 Gew.ppm bis ≤ 2,5 Gew.-% Ameisensäure,

≥ 3000 Gew.ppm bis ≤ 12 Gew.-% Essigsäure,

≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Benzoesäure,

≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 5 Gew.-% Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid und

20

Maleinsäure, gerechnet als Maleinsäureanhydrid,

≥ 15 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid und

Phthalsäure, gerechnet als Phthalsäureanhydrid,

≥ 55 Gew.ppm bis ≤ 5 Gew.-% Acrolein,

≥ 55 Gew.ppm bis ≤ 1 Gew.-% Benzaldehyd,

25

≥ 55 Gew.ppm bis ≤ 0,5 Gew.-% 2-Furaldehyd, und,

bezogen auf die bis zu 100 Gew.-% an Produktgasgemisch verbleibende Restmenge, wenigstens 80 Gew.-%, wenigstens eines Bestandteils aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen,

30

mit der Maßgabe, dass die im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtmenge an N₂, CO, CO₂, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen, bezogen auf das Gesamtvolumen des Produktgasgemischs, wenigstens 30 Vol.-% beträgt.

35 365. Verfahren gemäß Ausführungsform 364, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die bis zu 100 Gew.-% an Produktgasgemisch verbleibende Restmenge, wenigstens 85 Gew.-% wenigstens ein Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen im Produktgasgemisch sind.

40 366. Verfahren gemäß Ausführungsform 364, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die bis zu 100 Gew.-% an Produktgasgemisch verbleibende Restmenge, wenigstens 90 Gew.-%

% wenigstens ein Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen im Produktgasgemisch sind.

367. Verfahren gemäß Ausführungsform 364, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die
5 bis zu 100 Gew.-% an Produktgasgemisch verbleibende Restmenge, wenigstens 95 Gew.-% wenigstens ein Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus N₂, CO, Methan, Ethan, Propan und den Edelgasen im Produktgasgemisch sind.
368. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 364 bis 367, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das Produktgasgemisch, bezogen auf sein Gewicht, 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure enthält.
369. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 364 bis 368, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch, bezogen auf sein Gewicht, 0,1 bis 10 Gew.-% CO₂ enthält.
- 15 370. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 364 bis 369, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch, bezogen auf sein Gewicht, 0,3 bis 5 Gew.-% CO₂ enthält.
371. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 364 bis 370, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das Produktgasgemisch, bezogen auf sein Gewicht, 1 bis 25 Gew.-% H₂O enthält.
372. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 364 bis 371, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgasgemisch, bezogen auf sein Gewicht, 3 bis 15 Gew.-% H₂O enthält.
- 25 373. Wässrige Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 77 oder 79 bis 93, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach einem Verfahren gemäß den Ausführungsformen 94 bis 372 erhältlich ist.
374. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 373, dadurch gekennzeichnet, dass diese,
30 bezogen auf ihr Gewicht, 1 bis 1000 Gew.ppm des organischen Extraktionsmittels enthält.
375. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 40 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
35
376. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 30 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
40

377. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 20 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
378. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 10 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
379. Wässrige Mischung, dadurch erhältlich, dass man einer wässrigen Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, bis zu 5 mol-% wenigstens einer von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindung zusetzt.
380. Wässrige Mischung gemäß einer der Ausführungsformen 375 bis 379, wobei die wenigstens eine von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedene einfach ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Amide der genannten Säuren, Alkalimetallsalze der genannten Säuren, Ammoniumsalze der genannten Säuren, Monohydroxyalkylester von Acrylsäure, Monohydroxyalkylester von Methacrylsäure, N-Vinylformamid, Styrol, (Meth)acrylsäureester einwertiger Alkohole, Acrylnitril, Methacrylnitril sowie Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat.
381. Wässrige Mischung gemäß einer der Ausführungsformen 375 bis 380, die, bezogen auf die in der wässrigen Mischung insgesamt enthaltene molare Menge an Acrylsäure, deren konjugierter Base und an von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedenen einfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen, 0,001 bis 5 mol-% wenigstens einer wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die zu einander konjugiert sein können, aufweisenden Verbindung zugesetzt enthält.
382. Wässrige Mischung gemäß Ausführungsform 381, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wässrige Lösung ist.
383. Wässrige Lösung gemäß Ausführungsform 373 oder 374, die, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene molare Menge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, 0,001 bis 5 mol-% wenigstens einer wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die zu einander konjugiert sein können, aufweisenden Verbindung zugesetzt enthält.

384. Verfahren der radikalischen Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer wässrigen Lösung gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, oder 373, oder 374, oder 383 heraus erfolgt.
- 5 385. Verfahren der radikalischen Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer wässrigen Mischung gemäß einer der Ausführungsformen 88 bis 93 oder 375 bis 382 heraus erfolgt.
- 10 386. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 372, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahren der radikalischen Polymersation anschließt, die aus der hergestellten wässrigen Zielproduktlösung, wahlweise nachdem zuvor in selbiger noch enthaltenes organisches Extraktionsmittel abgetrennt wurde, heraus erfolgt.
- 15 387. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 94 bis 372, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahren der radikalischen Polymersation anschließt, bei dem in der wässrigen Zielproduktlösung, wahlweise nachdem in selbiger noch enthaltenes organisches Extraktionsmittel abgetrennt wurde, enthaltene Acrylsäure und deren konjugierte Base, sowie wahlweise von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedene, wenigstens einfach ethylenisch ungesättigte, Verbindungen, in Polymerisat einpolymerisiert werden.
- 20 388. Verwendung von wässrigen Lösungen gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 87, oder 373, oder 374, oder 383 zur Herstellung von durch radikalische Initiierung erzeugten Polymerisaten.
- 25 389. Verwendung von wässrigen Mischungen gemäß einer der Ausführungsformen 88 bis 93 oder 375 bis 382, zur Herstellung von durch radikalische Initiierung erzeugten Polymerisaten.

Beispiele (beschrieben wird der stationäre Betriebszustand)

Beispiel 1

5 Aus 0,23 kg/h Propen des Reinheitsgrades chemical grade, das, bezogen auf sein Gesamtvolumen $\geq 3,85$ Vol.-% Propan und ≥ 96 Vol.-% Propen enthielt, 1,15 kg/h Luft und 1,17 kg/h Kreisgas wurden 2,55 kg/h Reaktionsgaseingangsgemisch (Reaktionsgaseingangsgemisch 1) erzeugt, das nachfolgende Gehalte aufwies:

10	78,83	Vol.-% N ₂ ,
	10,52	Vol.-% O ₂ ,
	3,74	Vol.-% H ₂ O,
	0,03	Vol.-% CO ₂ ,
	0,015	Vol.-% Acrolein,
15	0,48	Vol.-% Propan,
	0,40	Vol.-% CO, und
	5,88	Vol.-% Propen.

Die Partialoxidationszone wies zwei Röhrenreaktoren auf, die wie im Beispiel der WO
 20 2007/074045 hintereinandergeschaltet waren. Der Innenraum der Reaktionsrohre war jeweils mit einem Katalysatorfestbett beschickt, das der Reaktionsrohrbeschickung im Beispiel der WO 2007/074045 entsprach. D.h., für das Katalysatorfestbett der ersten Reaktionsstufe wurde der Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957 mit einer Mo, Bi und Fe enthaltenden Aktivmasse, und für das Katalysatorfestbett der zweiten Reaktionsstufe wurde der Schalenkatalysator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928 mit einer Mo und V enthaltenden Aktivmasse verwendet. Zur Aktivitätsstrukturierung des Katalysatorfestbetts wurden Ringe aus Steatit mitverwendet, deren Geometrie der jeweiligen Katalysatorgeometrie jeweils entsprach.

Im Unterschied zum Beispiel der WO 2007/074045 erfolgte die Sauerstoffzwischenzeinspeisung
 30 jedoch nicht mit im Wesentlichen reinem molekularem Sauerstoff, sondern mit Luft (0,17 kg/h). Der Eingangsdruck in die erste Reaktionsstufe betrug 2,135 bar. Der Eingangsdruck in die zweite Reaktionsstufe betrug 1,83 bar. Die Temperierung der Reaktionsrohre erfolgte mit Hilfe der im Beispiel der WO 2007/074045 aufgeführten Salzschnmelze. Deren Temperatur wurde in der ersten Reaktionsstufe so eingestellt, dass sich bei einfachem Durchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs durch die erste Reaktionsstufe ein Propenumsatz von $96,8 \pm 0,1$ mol-% einstellte. Die Salzschnmelzetemperatur der zweiten Reaktionsstufe wurde so eingestellt, dass sich bei einfachem Durchgang des Reaktionsgaseingangsgemischs 2 durch die zweite Reaktionsstufe ein Acroleinumsatz von $99,2 \pm 0,1$ mol-% einstellte. Die Propanbelastung des Katalysatorfestbetts der ersten Reaktionsstufe wurde auf 145 NI/l-h eingestellt (der Begriff der Propanbelastung wird dabei wie in der WO 2007/074045 definiert verwendet). Die Acroleinbelastung des Katalysatorfestbetts der zweiten Reaktionsstufe betrug 127 NI/l-h (der Begriff der

Acroleinbelastung wird dabei wie in der WO 2007/074045 definiert verwendet). Im Übrigen wurde wie im Beispiel der WO 2007/074045 verfahren.

Der aus der zweiten Reaktionsstufe ausströmende Strom an Produktgasgemisch betrug 2,72 kg/h. Seine Temperatur war 260°C und der Ausgangsdruck war 1,5 bar. Das Produktgasgemisch wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

	76,13	Gew.-%	N ₂ ,
	2,41	Gew.-%	O ₂ ,
10	6,01	Gew.-%	H ₂ O,
	1,03	Gew.-%	CO ₂ ,
	589	Gew.ppm	Acrolein,
	12,08	Gew.-%	Acrylsäure,
	2246	Gew.ppm	Essigsäure,
15	30	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	0,132	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
	50	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,69	Gew.-%	Propan,
	0,69	Gew.-%	CO,
20	0,143	Gew.-%	Formaldehyd,
	309	Gew.ppm	Ameisensäure,
	30	Gew.ppm	Propionsäure,
	110	Gew.ppm	Benzoessäure,
	150	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid, und
25	0,171	Gew.-%	Propen.

Dem entsprachen, bezogen auf das im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtgewicht an Acrylsäure, folgende Gehalte:

30	248	Gew.ppm	Propionsäure,
	2557	Gew.ppm	Ameisensäure,
	1,86	Gew.-%	Essigsäure,
	911	Gew.ppm	Benzoessäure,
	1,09	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
35	1241	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid,
	4875	Gew.ppm	Acrolein,
	413	Gew.ppm	Benzaldehyd, und
	248	Gew.ppm	2-Furaldehyd.

40 Bezogen auf das Gesamtvolumen des Produktgasgemischs enthielt selbiges:

80,42	Vol.-%	N ₂ ,
-------	--------	------------------

2,23	Vol.-%	O ₂ ,
0,69	Vol.-%	CO ₂ ,
0,46	Vol.-%	Propan, und
0,73	Vol.-%	CO.

5

Der Produktgasgemischstrom wurde gemeinsam mit 0,02 kg/h des aus der im Folgenden noch zu beschreibenden Rückgewinnungseinheit R herausgeführten Leichtsiederstroms (dieser wies eine Temperatur von 181,5°C und einen Druck von 1,5 bar auf) einem im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler (= Kühlzone) zugeführt. In selbigem wurden als Kühlflüssigkeit 7,60 kg/h an

10 eine Temperatur von 100,3°C aufweisender Sumpfflüssigkeit versprüht, die mit einer Temperatur von 100,2°C aus dem Sumpf der nachfolgend noch zu beschreibenden, eine Absorptionszone I, eine Kondensationszone I, eine Absorptionszone II und eine Kondensationszone II aufweisenden Trennkolonne K entnommen und mit einer Pumpe zum Sprühkühler gefördert wurden.

15 Die Sumpfflüssigkeit wies folgende Gehalte auf:

	2,09	Gew.-%	Wasser,
	70,11	Gew.-%	Acrylsäure (Monomer und als Michael-Addukt),
	0,44	Gew.-%	Essigsäure,
20	320	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	21,0	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MAS,
	888	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	1,53	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
	0,19	Gew.-%	Ameisensäure,
25	210	Gew.ppm	Propionsäure,
	1,28	Gew.-%	Benzoessäure,
	2,43	Gew.-%	Methylenglykol, und
	0,45	Gew.-%	MEHQ.

30 Das zweiphasige Gemisch aus Produktgasgemischstrom, Leichtsiederstrom und Kühlflüssigkeit (insgesamt 10,34 kg/h) wurde mit einer Temperatur von 102,6°C unterhalb der untersten trennwirksamen Einbaute und oberhalb des Sumpfstandes in den Sumpfraum der Trennkolonne K geführt. Der Druck im Sumpfraum der Trennkolonne K betrug 1,34 bar (unmittelbar oberhalb des Sumpfstandes).

35

Eine schematische Darstellung der Trennkolonne K zeigt die Figur 1. Die Länge (Höhe) der Trennkolonne K betrug 4400 mm. Die Höhe des kreiszylindrischen Sumpfraums der Trennkolonne K war 500 mm und wies einen Innendurchmesser von 100 mm auf. Auf ihrer restlichen Länge lag der Innendurchmesser des kreiszylindrischen Querschnitts der Trennkolonne K einheitlich bei 50 mm. Sie war aus druckgeprüftem Glas gefertigt.

40

Der Sumpfraum der Trennkolonne K war doppelwandig ausgeführt. Durch den Zwischenraum wurde ein Wärmeträgeröl geführt, um eine Temperatur der Sumpfflüssigkeit (des Absorbats I) von 100,2°C zu gewährleisten.

- 5 Auf den Kolonnensumpf waren von unten nach oben aufeinanderfolgend vier Kolonnenabschnitte aufeinandergesetzt. Die Länge des von unten nach oben ersten und zweiten Abschnitts war jeweils 650 mm. Die Länge des dritten Abschnitts von unten betrug 1000 mm und der vierte Abschnitt von unten hatte eine Länge von 500 mm. Jeder der vier Abschnitte war auf einer Teillänge mit strukturierten Packungen vom Typ Rombopack 9M als trennwirksamen Einbauten
10 bestückt.

- Die bepakte Teillänge im ersten (von unten) Abschnitt erstreckte sich auf 500 mm. Die bepakte Teillänge des zweiten (von unten) Abschnitts erstreckte sich auf 620 mm. Die bepakte Teillänge des dritten (von unten) Abschnitts erstreckte sich auf 900 mm. Die bepakte Teillänge
15 des vierten (von unten) Abschnitts erstreckte sich auf 450 mm. Der Außendurchmesser der Packungen war so bemessen, dass diese, ohne das Erfordernis einer Auflage, mit ihrer Mantelfläche auf die Innenwand des jeweiligen Kolonnenabschnitts drückend festsaßen. Der Abstand vom oberen Ende der bepakten Teillänge eines Abschnitts bis zum oberen Ende des Abschnitts und der Abstand vom unteren Ende der bepakten Teillänge eines Abschnitts bis zum
20 unteren Ende des Abschnitts entsprachen einander innerhalb desselben Abschnitts.

Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kolonnenabschnitten befand sich jeweils ein ebenfalls aus Glas gefertigtes Kolonnenzwischenstück, das eine Länge von 300 mm aufwies.

- 25 Ein derartiges Kolonnenzwischenstück zeigt schematisch Figur 2. Es war jeweils mit einem ebenfalls aus Glas gefertigten Kaminboden ausgerüstet, der einen zentralen kreiszylindrischen Kamin aufwies. Der Kamininnendurchmesser war 17 mm. Die Kaminhöhe war 30 mm (bestimmt auf seiner zentrierten Längsachse). Am oberen Ende des Kamins war eine geschlitzte Abdeckhaube als Abschluss angebracht. Der Kaminboden selbst verlief nicht horizontal, sondern
30 schräg (der mit der Kolonneninnenwand eingeschlossene Winkel war 75°). Von unten nach oben war der Kaminboden für den von unten nach oben strömenden Gasstrom durchlässig. Für aus dem darüber befindlichen Abschnitt auf ihm auflaufende Flüssigkeit war der Kaminboden undurchlässig. Über einen in Figur 2 ebenfalls gezeigten Auslauf wurde vom jeweiligen Kaminboden auf ihm auflaufende Flüssigkeit abgeführt.

35

- Außerdem war das Kolonnenzwischenstück jeweils mit einem nach unten gerichteten Zulauf ausgerüstet, wie in Figur 2 zeigt. Über diesen Zulauf konnte von Außen in die Trennkolonne K hinein auf den Kopf der Bepackung des unter dem Kolonnenzwischenstück befindlichen Abschnitts Flüssigkeit geführt werden. Das Zentrum des Kaminbodens befand sich bei dem eine
40 Länge (Höhe) von 300 mm aufweisenden Zwischenstück vom unteren Ende desselben nach oben betrachtet jeweils auf einer Höhe von 215 mm. 120 mm unterhalb des Zentrums des Ka-

minbodens befand sich der Auslauf des nach unten gerichteten Zulaufs. Der Innendurchmesser des Auslaufs betrug 8 mm.

Jeder der vier Abschnitte und jedes Kolonnenzwischenstück war doppelwandig ausgeführt.

- 5 Durch den Zwischenraum wurde jeweils ein flüssiger Wärmeträger geführt, um Wärmeverluste aus dem Kolonneninneren an die Umgebung weitgehend zu vermeiden (adiabater Betrieb der Trennkolonne K). Für die drei oberen Abschnitte der Trennkolonne K und für die Kolonnenzwischenstücke wurde jeweils erwärmtes Wasser als Wärmeträger verwendet. Im untersten Abschnitt wurde ebenfalls Wärmeträgeröl für die Begleitheizung verwendet. Die Zufuhr des jeweiligen fluiden Wärmeträgers in den Zwischenraum erfolgte von unten nach oben fließend. Die Temperatur, mit der der flüssige Wärmeträger jeweils zugeführt wurde, erfolgte jeweils auf diejenige Temperatur abgestimmt, mit der die Flüssigkeit aus dem unteren Ende der Bepackung des jeweiligen Abschnitts austrat bzw. mit der Temperatur, die die vom Kaminboden auslaufende Flüssigkeit aufwies.

15

Insgesamt wurden aus dem Sumpf der Trennkolonne K 7,63 kg/h Sumpfflüssigkeit (Absorbat I) aus der Trennkolonne herausgeführt. 0,03 kg/h davon wurden der Rückgewinnungseinheit R zugeführt, während die übrigen 7,60 kg/h wie beschrieben in der Kühlzone als Kühlflüssigkeit versprüht wurden.

20

Der unterste Abschnitt der Trennkolonne K bildete zusammen mit dem Sumpfraum die Absorptionszone I.

25

Der zweite Abschnitt der Trennkolonne K von unten, bildete die Kondensationszone I. In diese strömte durch den Kamin des von unten nach oben ersten Kaminbodens der in der Absorptionszone I gewaschene Gasstrom. Die Stromstärke desselben war 3,31 kg/h. Seine Temperatur betrug 85,1°C und sein Druck war 1,34 bar.

Die Gehalte dieses Gasstroms waren, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

30

	62,7	Gew.-%	N ₂ ,
	1,99	Gew.-%	O ₂ ,
	10,5	Gew.-%	H ₂ O,
	0,85	Gew.-%	CO ₂ ,
35	517	Gew.ppm	Acrolein,
	21,56	Gew.-%	Acrylsäure,
	3804	Gew.ppm	Essigsäure,
	41	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	< 1	Gew.ppm	MSA und MAS, gerechnet als MSA
40	76	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,57	Gew.-%	Propan,
	0,57	Gew.-%	CO,

2824	Gew.ppm	Formaldehyd,
541	Gew.ppm	Ameisensäure,
60	Gew.ppm	Propionsäure,
< 1	Gew.ppm	MEHQ,
5	< 1	Gew.ppm Benzoessäure,
< 1	Gew.ppm	PSA und PAS, gerechnet als PSA, und
0,144	Gew.-%	Propen.

Über den Auslauf des von unten ersten Kaminbodens wurden 16,78 kg/h an Kondensat I aus
 10 der Kondensationszone I herausgeführt, das eine Temperatur von 55°C aufwies.

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat I folgende Gehalte auf:

31,17	Gew.-%	Wasser,
15	179	Gew.ppm Acrolein,
65,72	Gew.-%	Acrylsäure,
1,10	Gew.-%	Essigsäure,
120	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
220	Gew.ppm	Benzaldehyd,
20	-	MSA und MAS,
220	Gew.ppm	Benzaldehyd,
1,51	Gew.-%	Methylenglykol,
0,17	Gew.-%	Ameisensäure,
179	Gew.ppm	Propionsäure,
25	-	Benzoessäure,
-		PSA und PAS, und
160	Gew.ppm	MEHQ.

Diesem Strom an aus der Trennkolonne K herausgeführtem Kondensat I wurde ein Strom von
 30 0,12 kg/h einer Lösung von MEHQ in Wasser zugesetzt, der eine Temperatur von 25°C auf-
 wies. Der Gehalt der wässrigen Lösung an MEHQ war dabei so bemessen, dass der resultie-
 rende Gesamtstrom von polymerisationsinhibiertem Kondensat I 169 Gew.ppm MEHQ aufwies
 (bezogen auf sein Gesamtgewicht).

35 Der Gesamtstrom an polymerisationsinhibiertem Kondensat I wurde einem gerührten Behälter
 zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssig-
 keit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter
 Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 3 min.

40 Der aus ihm herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom an polymerisationsinhibiertem Kondensat
 I wies eine Temperatur von 35°C auf. 0,59 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach
 unten gerichteten Zulauf des von unten ersten Kolonnenzwischenstücks als Absorptionsmittel I

dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone I zugeführt. 15,93 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten zweiten Kolonnenzwischenstücks als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone I rückgeführt. 0,38 kg/h dieses Gesamtstroms wurden als wässriges
 5 Zwischenprodukt I von der Trennkolonne K weggeführt.

Das in der Kondensationszone I gasförmig verbleibende Restgasgemisch I wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf:

10	84,54	Gew.-%	N ₂ ,
	2,68	Gew.-%	O ₂ ,
	6,36	Gew.-%	H ₂ O,
	1,14	Gew.-%	CO ₂ ,
	628	Gew.ppm	Acrolein,
15	3,18	Gew.-%	Acrylsäure,
	788	Gew.ppm	Essigsäure,
	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	-		MSA und MAS,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
20	0,76	Gew.-%	Propan,
	0,76	Gew.-%	CO,
	118	Gew.ppm	Formaldehyd,
	80	Gew.ppm	Ameisensäure,
	10	Gew.ppm	Propionsäure,
25	-		Benzoessäure,
	-		PSA und PAS, und
	0,19	Gew.-%	Propen.

Der aus der Kondensationszone I in den dritten Abschnitt von unten (in die Absorptionszone II) strömende Strom an Restgasgemisch I hatte eine Temperatur von 55°C und eine Stromstärke
 30 von 2,45 kg/h. Sein Druck lag bei 1,325 bar.

Über den Auslauf des von unten zweiten Kaminbodens wurden 3,37 kg/h an Absorbat II aus der Absorptionszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 50°C aufwies.

35

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Absorbat II folgende Gehalte auf:

	68,42	Gew.-%	Wasser,
	119	Gew.ppm	Acrolein,
40	30	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	40	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	800	Gew.ppm	Methylenglykol,

60	Gew.ppm	MEHQ, und
13,28	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5 sowie, bezogen auf die im wässrigen Absorbat II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

305	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
10	0,23	Gew.-% Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	2,49	Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-	Benzoessäure,
15	-	MSA und MAS,
	-	PSA und PAS, und
245	mol-%	Na+.

20 Diesem Strom an aus der Absorptionszone II herausgeführtem Absorbat II wurde ein Strom (0,26 kg/h; Temperatur = 20°C) einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von NaOH (Reinheit des NaOH > 99,9 Gew.-%) sowie ein Strom (0,23 kg/h; Temperatur = 20°C) einer wässrigen Inhibierlösung von MEHQ in Wasser zugeführt. Der MEHQ-Gehalt der wässrigen Inhibierlösung war dabei so bemessen, dass das aus der Absorptionszone II herausgeführte Absorbat II einen MEHQ-Gehalt, bezogen auf sein Gesamtgewicht, von 60 Gew.ppm aufwies.

25

Dieser polymerisationsinhibierte Gesamtstrom wurde einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand (einem Doppelmantel) ausgerüstet war (wie stets in diesem Beispiel 1 waren solche gerührten Behälter aus druckgeprüftem Glas gefertigt, soweit nichts anderes angegeben wird). Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter 30 fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 15 min. Der aus ihm herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom wies eine Temperatur von 40°C auf. 0,67 kg/h dieses abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden als wässriges Zwischenprodukt II von der Trennkolonne K weggeführt.

Die anderen 3,19 kg/h des abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden mit 0,03 kg/h an wässrigem Kondensat II zusammengeführt, das über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens aus der Kondensationszone II herausgeführt und in einem indirekten Wärmeaustauscher auf 30°C abgekühlt worden war.

5

Der dabei resultierende Gesamtstrom wurde über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks als Gemisch aus Absorptionsmittel II und als Kühlflüssigkeit im Kreis geführtem Kondensat II dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone II zugeführt.

10

Das wässrige Kondensat II wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

	99,87	Gew.-%	Wasser,
	110	Gew.ppm	Acrolein,
15	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd, und
	0,027	Gew.-%	Methylenglykol.

Der aus der Absorptionszone II in den vierten Abschnitt von unten (in die Kondensationszone II) strömende Strom an Restgasgemisch II hatte eine Temperatur von 50°C, eine Stromstärke von 2,30 kg/h und wies einen Druck von 1,315 bar auf. Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Restgasgemisch II nachfolgende Gehalte auf (CO₂ war in ihm nicht mehr enthalten):

20

	90,13	Gew.-%	N ₂ ,
	2,85	Gew.-%	O ₂ ,
25	5,07	Gew.-%	H ₂ O,
	640	Gew.ppm	Acrolein,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,815	Gew.-%	Propan,
	0,817	Gew.-%	CO, und
30	0,197	Gew.-%	Propen.

Das wässrige Zwischenprodukt II wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

35	69,16	Gew.-%	Wasser,
	110	Gew.ppm	Acrolein,
	20	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	30	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	710	Gew.ppm	Methylenglykol,
40	60	Gew.ppm	MEHQ,
	11,6	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Zwischenprodukt II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5	305	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,23	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	2,49	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
10	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
	299	mol-%	Na ⁺ .

15

Über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens wurden 2,56 kg/h an Kondensat II aus der Kondensationszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 40°C aufwies. Dieser Strom an Kondensat II wurde einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum (Zwischenmantel) wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der

20 Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 25 min. Der aus ihm herausgeführte Strom von 2,56 kg/h an abgekühltem Kondensat II wies eine Temperatur von 30°C auf. 0,03 kg/h dieses Stroms wurden der Zubereitung des wässrigen Absorptionsmittels II zugeführt. Die übrigen 2,53 kg/h wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks

25 als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone II rückgeführt.

Das in der Kondensationszone II gasförmig verbleibende Restgasgemisch III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf (sein CO₂-Gehalt war verschwindend):

30

	91,45	Gew.-%	N ₂ ,
	2,90	Gew.-%	O ₂ ,
	3,67	Gew.-%	H ₂ O,
	640	Gew.ppm	Acrolein,
35	-		Acrylsäure,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,827	Gew.-%	Propan,
	0,829	Gew.-%	CO, und
	0,2	Gew.-%	Propen.

40

Seine Temperatur betrug 40°C und sein Druck lag bei 1,305 bar. Seine Stromstärke war 2,26 kg/h.

Auf dem vierten Abschnitt der Trennkolonne K war ein 500 mm langes Endstück aufgesetzt, dessen Innendurchmesser ebenfalls 50 mm betrug. In ihm befand sich ein Drahtgeflecht (Demister; Tropfenabscheider), um einem unerwünschten Tropfenmitriss entgegenzuwirken. Das Endstück war ebenfalls doppelwandig ausgeführt und auf die Verlasstemperatur des Restgasgemischs III mit warmem Wasser begleitbeheizt.

Der Strom an Restgasgemisch III wurde durch einen indirekten Wärmeübertrager geführt, und beim Durchströmen desselben auf eine Temperatur von 55°C erwärmt. 1,09 kg/h des erwärmten Restgasgemischs III wurden der Verbrennung (in einer Fackel) zugeführt. 1,17 kg/h des Restgasgemischs III wurden als Kreisgas auf einen Druck von 2,135 bar verdichtet und in die Zubereitung des Reaktionsgaseingangsgemischs rückgeführt.

Der Strom an wässrigem Zwischenprodukt I (0,38 kg/h) und der Strom (0,67 kg/h) an wässrigem Zwischenprodukt II wurden in einem beheizten und gerührten Behälter zusammengeführt. Beim Zusammenführen der beiden wässrigen Zwischenproduktströme setzte CO₂-Ausgasung ein. Diese wurde dadurch unterstützt, dass die Temperatur im beheizten Rührbehälter bei 103,1°C gehalten wurde. Der aus dem gerührten Behälter kontinuierlich abgeführte Gasstrom (0,25 kg/h) wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

20	79,77	Gew.-%	Wasser,
	13,89	Gew.-%	CO ₂ ,
	0,137	Gew.-%	Acrolein,
	5,54	Gew.-%	Acrylsäure,
25	0,347	Gew.-%	Essigsäure,
	70	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	240	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	50	Gew.ppm	Propan,
	50	Gew.ppm	CO,
30	0,08	Gew.-%	Formaldehyd,
	100	Gew.ppm	Ameisensäure,
	40	Gew.ppm	Propionsäure, und
	0,12	Gew.-%	Propen.

35 Sein Druck betrug 1,013 bar und seine Temperatur war 103,1°C.

Dieser Gasstrom wurde durch einen indirekten Wärmeaustauscher geführt, der als eine doppelwandige, mit Wasser gekühlte, Kühlschlange ausgeführt war, deren gestreckte Länge 4 m betrug. Beim Durchströmen der Kühlschlange wurden vergleichsweise leicht kondensierbare Bestandteile des Gasstroms auskondensiert und der sich dabei bildende Kondensatstrom (0,22 kg/h) lief mit einer Temperatur von 30°C in den Rührbehälter zurück. Auf diese Weise konnten mit der CO₂-Ausgasung einhergehende Acrylsäureverluste weitestgehend vermieden werden.

Der die Kühlechlange mit einer Temperatur von 30°C und einem Druck von 1,013 bar verlassende Gasstrom (0,03 kg/h) wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

5	1,70	Gew.-%	Wasser,
	97,35	Gew.-%	CO ₂ ,
	0,338	Gew.-%	Acrolein,
	0,065	Gew.-%	Acrylsäure,
	40	Gew.ppm	Essigsäure,
10	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	70	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,043	Gew.-%	Propan,
	0,045	Gew.-%	CO, und
	0,43	Gew.-%	Propen.

15

Er wurde zum Zweck seiner Entsorgung auf ein Fackelsystem geführt und verbrannt.

Die Stärke des aus dem gerührten Ausgasungsbehälter mit einer Temperatur von 103,1°C kontinuierlich herausgeführten Stroms an wässrigem Zwischenprodukt III betrug 1,02 kg/h. Er wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

20

	59,65	Gew.-%	Wasser,
	50	Gew.ppm	Acrolein,
	60	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
25	100	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
	31,92	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

30

sowie, bezogen auf die im wässrigen Zwischenprodukt III enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

35	281	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,25	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	1,87	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
40	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und

71,29 mol-% Na⁺.

5 Die mittlere Verweilzeit der Bestandteile des wässrigen Zwischenproduktes III im Ausgasungsbehälter lag bei 15 min.

Das wässrige Zwischenprodukt III wurde einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Doppelwandzwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der zylindrische Rührbehälter fungierte einerseits als indirekter Wärmeaustauscher, um
10 das wässrige Zwischenprodukt III als Vorbereitung auf die nachfolgende Aldehydextraktion auf 50°C abzukühlen. Gleichzeitig war innerhalb des gerührten zylindrischen Behälters in Bodennähe ein Begasungsring eingebaut, über dessen Düsen Magerluft (mit N₂ verdünnte Luft; O₂-Gehalt = 5 Gew.-%) in das wässrige Zwischenprodukt III eingedüst werden konnte (0,01 kg/h, die eine Temperatur von 30°C aufwies). Diese Maßnahme erfolgte aus Gründen der Polymerisationsinhibierung (vorzugsweise bis zur Sättigung des Zwischenproduktes III mit Magerluft).
15 Die mittlere Verweilzeit des wässrigen Zwischenproduktes III im Abkühl- und O₂-Eindüsbereich lag bei 15 min.

20 Die vom wässrigen Zwischenprodukt III nicht absorbierten Magerluftanteile wirkten in vernachlässigbarem Umfang strippend und wurden ihrer Entsorgung zugeführt.

Das abgekühlte und polymerisationsinhibierte Zwischenprodukt III wurde dann einer Extraktionskolonne zugeführt. Bei der Extraktionskolonne handelte es sich um eine aus Glas gefertigte pulsierte Siebbodenkolonne. Der Innendurchmesser der kreiszylindrischen Siebbodenkolonne
25 war 25 mm. Im Wesentlichen wies die Extraktionskolonne drei von unten nach oben aufeinanderfolgende Abschnitte auf. Der unterste Abschnitt war ein weitgehend leerer Sumpfraum, dessen Höhe (Länge) 315 mm betrug. Der oberste der drei Abschnitte war ein weitgehend leerer Kopfraum, dessen Höhe (Länge) ebenfalls 315 mm betrug. Zwischen diesen beiden Abschnitten befand sich der eigentliche aktive Abschnitt. Dieser wies 40 Siebböden auf, die äquidistant
30 (der lichte Abstand zweier aufeinander folgender Siebböden betrug 10 mm) übereinander angeordnet waren. Die Siebböden waren von einheitlicher Gestalt, und wiesen jeweils 16 kreisförmige Öffnungen (Löcher) auf, deren Innendurchmesser jeweils 3 mm betrug und die über den einzelnen Boden äquidistant (von Lochzentrum zu Lochzentrum) verteilt waren. In der Längsachse der Extraktionskolonne war auf der Länge ihres zweiten Abschnitts eine aus Edelstahl (DIN Werkstoff 1.4571) gefertigte Stange geführt, die einen Aussendurchmesser von 3
35 mm aufwies. Auf ihr waren die Kolonnenböden, deren Durchmesser ebenfalls 25 mm betrug, aufgefädelt (jeder Kolonnenboden hatte in seiner Mitte eine entsprechende Bohrung, durch die die Stange durchlief). Die Extraktionskolonne war mit einem Doppelmantel versehen, durch den warmes Wasser geführt wurde, um die Extraktionskolonne auf ihrer gesamten Länge auf 50
40 °C zu thermostatisieren. Die Kolonnenböden waren aus Edelstahl gefertigt (DIN Werkstoff 1.4571) und 2 mm dick. 20 cm oberhalb des obersten Kolonnenbodens war (in entsprechender Weise wie in Figur 2 schematisch gezeigt) ein erstes Zulaufrohr mit nach unten ragendem Aus-

lauf geführt. Der Durchmesser von Zulaufrohr und Auslauf war jeweils 3 mm. 20 cm unterhalb des untersten Kolonnenbodens war ein entsprechendes zweites Zulaufrohr mit nach oben ragendem Auslauf geführt. Beide Zulaufrohre ragten bis in die Mitte des Kolonnenquerschnitts. Über das erste Zulaufrohr wurde das wässrige Zwischenprodukt III in die Extraktionskolonne geführt. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels erfolgte über das zweite Zulaufrohr. Im Anschluss an den Kopfraum (nach oben gerichtet) befand sich ein Phasentrennabschnitt, der eine Länge von 50 cm aufwies. Der Innendurchmesser des Phasentrennabschnitts war auf 50 mm erweitert. Die Massendichte des wässrigen Zwischenprodukts III betrug bei 50°C 1142 kg/m³. Die Massendichte des organischen Extraktionsmittels betrug bei 50°C 1053 kg/m³. Der Druck in der Gasphase am zur Atmosphäre offenen Kopf der Extraktionskolonne betrug 1,01 bar. Die Zufuhr des wässrigen Zwischenproduktes III in die Extraktionskolonne erfolgte mit einer Stromstärke von 1,02 kg/h. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels in die Extraktionskolonne erfolgte mit einer Stromstärke von 0,66 kg/h und einer Zulauftemperatur von ebenfalls 50°C. Bei Inbetriebnahme der Extraktion war die Extraktionskolonne vollständig mit wässrigem Zwischenprodukt III gefüllt. Anschließend wurden Extraktionsgut und Extraktionsmittel wie beschrieben kontinuierlich zugeführt. Das organische Extraktionsmittel bildete die disperse Phase und das wässrige Zwischenprodukt III bildete die zusammenhängende Phase.

Als Pulsator wurde eine Kolbenpumpe eingesetzt. Diese saß am unteren Ende der pulsierten Siebbodenkolonne und war mit dem Kolonneninnenraum fluidleitend verbunden. Durch periodische Hin- und Herbewegung des Verdrängers (Kolbens) der Kolbenpumpe wurde jeweils die gesamte in der Extraktionskolonne befindliche Flüssigkeitssäule oszillierend (pulsierend) in der pulsierten Siebbodenkolonne auf- und abbewegt, wobei der Hub 5 mm betrug. Das Produkt aus Hub (Amplitude A) und Frequenz F betrug 600 mm/min. Die Pulsation bewirkte die disperse Zerteilung. Als organisches Extraktionsmittel wurde Diphyl verwendet, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt.

Im Phasentrennabschnitt schwamm das spezifisch leichtere organische Extrakt III auf und wurde mit einer Stromstärke von 0,655 kg/h kontinuierlich aus der Extraktionskolonne herausgeführt. Dem Sumpfraum der Extraktionskolonne wurden kontinuierlich 1,025 kg/h an wässrigem Raffinat III als wässrige Zielproduktlösung entnommen. Die Temperatur des wässrigen Raffinats III und des organischen Extrakts III betrug 50°C.

Das wässrige Raffinat III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

35	59,93	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
40	0,080	Gew.-%	Diphyl,
	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,

31,57 Gew.-% Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5 sowie bezogen auf die im wässrigen Raffinat III enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

286 Gew.ppm Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,

10 0,24 Gew.-% Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,

1,88 Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,

- Benzoessäure und deren konjugierte Base,

- MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,

15 - PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und

72,42 mol-% Na+.

20 Der Gehalt an Carbonat- und Hydrogencarbonatanionen im wässrigen Raffinat III war verschwindend.

Das organische Extrakt III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

25	0,105	Gew.-%	Wasser,
	70	Gew.ppm	Acrolein,
	0,840	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,011	Gew.-%	Essigsäure,
	80	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	0,016	Gew.-%	Benzaldehyd,
30	98,90	Gew.-%	Diphyl,
	20	Gew.ppm	Methylenglykol,
	50	Gew.ppm	Ameisensäure,
	-		Propionsäure,
	-		Benzoessäure,
35	-		MSA und MAS,
	-		PSA und PAS, und
	70	Gew.ppm	MEHQ.

40 Aus dem wässrigen Raffinat III heraus wurde, in der Regel nachdem in selbigem noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiatoren, unmittelbar die angestrebte radikalische

Folgepolymerisation durchgeführt. Im Einzelnen wurde dabei wie in den zitierten Schriften des Standes der Technik verfahren.

5 Zur Rückgewinnung des im organischen Extrakt III enthaltenen organischen Extraktionsmittels wurde selbiges einer einen Verstärkungsabschnitt und einen Abtriebsabschnitt aufweisenden Rektifikationskolonne zugeführt. Die Rektifikationskolonne war aus Glas gefertigt und doppelwandig ausgeführt. Der Doppelwandzwischenraum war evakuiert (der Innendruck des Zwischenraum war $< 10^{-6}$ bar) und innen verspiegelt. Vorab der Zufuhr des Extraktes III in die Rektifikationskolonne wurde selbiges durch einen indirekten Wärmeaustauscher geführt, um seine
10 Temperatur auf den Zufuhrwert von 179,2°C zu erhöhen.

Der an Einbauten im Wesentlichen freie Sumpfraum der Rektifikationskolonne hatte eine Höhe von 30 cm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Zwischen dem oberen Ende des Sumpfraumes und der Zulaufstelle für das erwärmte organische Extrakt III betrug der Innendurchmesser der Rektifikationskolonne 50 mm. In diesem Abtriebsabschnitt der Rektifikationskolonne war diese mit 24 Glockenböden bestückt. Die Glockenböden waren äquidistant übereinander angebracht. Der lichte Abstand zweier aufeinanderfolgender Glockenböden betrug einheitlich 52 mm. Jeder Glockenboden wies eine Glocke auf. Die Glockenhöhe war 35 mm. Der Außendurchmesser der Glocke war 30,2 mm. Jede Glocke wies über ihren Umfang gleichverteilt 12
20 Schlitze auf, deren Breite 2,5 mm und deren Höhe 5 mm betrug. Der Zulauf von Rücklauf Flüssigkeit auf den jeweiligen Glockenboden und der Ablauf von Flüssigkeit vom jeweiligen Glockenboden erfolgte über Zulauf- bzw. Ablaufrohre, die einen Innendurchmesser von 8 mm aufwiesen. Zu- und Ablauf waren jeweils nebeneinander angebracht und dabei durch einen Steg voneinander getrennt, dessen Höhe der Glockenhöhe entsprach. In ihrem Zentrum wiesen die
25 Glockenböden einen offenen, aufwärts in die jeweilige Glocke gerichteten Stutzen auf. Dieser war mit der Glocke so überstülpt, dass zwischen dem oberen Teil des Stutzens und der Glocke ein Zwischenraum vorhanden war. Die Stutzenlänge war 20 mm und der Stutzeninnendurchmesser war 14,5 mm. Der Rand der Glocke reichte bis auf den Glockenboden.

30 Im Verstärkungsabschnitt der Rektifikationskolonne (dies ist der Abschnitt oberhalb des Zulaufs an organischem Extrakt III in die Rektifikationskolonne) betrug der Innendurchmesser der Rektifikationskolonne lediglich 32 mm. In ihm waren lediglich 12 Glockenböden in äquidistanter (38 mm) Anordnung untergebracht. Die Bauweise dieser Glockenböden entsprach jener für den Abtriebsabschnitt. Allerdings waren die Glocken kleiner. Ihre Höhe war 24 mm und ihr Außendurchmesser betrug 22,2 mm. Die einzelne Glocke wies über ihren Umfang gleichverteilt lediglich 9 Schlitze auf, deren Breite 2,5 mm und deren Höhe 3,0 mm war. Die Länge ihrer Innenstutzen war 16 mm und der Stutzeninnendurchmesser war 12 mm. Alle Glocken/Glockenböden waren ebenfalls aus Glas gefertigt.

40 Von außen wurde die Rektifikationskolonne elektrisch schutzbeheizt. Dabei wurde im jeweiligen Abschnitt die Außenwandtemperatur auf die Innentemperatur geregelt. Der Kopfdruck der Rek-

tifikationskolonne war auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 155 mbar.

5 Aus dem Sumpfraum wurden mit einer Förderpumpe kontinuierlich 17,11 kg/h an eine Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% aufweisendem Diphyl herausgeführt, das 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt. Die Temperatur der Sumpfflüssigkeit war 185,5°C.

10 0,66 kg/h dieses Entnahmestroms wurden einem doppelwandig ausgeführten Rührbehälter zugeführt. Im Doppelwandzwischenraum wurde temperiertes Wasser geführt. Zusätzlich konnten in diesen Rührbehälter hinein Verluste an Diphyl durch Zufuhr von frischem Diphyl ergänzt werden. Die Temperatur im Rührbehälter wurde auf 50°C gehalten. Das Innenvolumen des Rührbehälters war 5 l. Aus diesem Rührbehälter heraus wurde das organische Extraktionsmittel entnommen und der pulsierten Siebbodenkolonne zugeführt.

15 Die verbliebenen 16,45 kg/h des Entnahmestroms wurden mittels derselben Förderpumpe über einen Sambah-Verdampfer (Dünnschichtverdampfer) aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Wärmeträger war Wärmeträgeröl.

20 Das aus dem Sambah-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase ($T=185,5^{\circ}\text{C}$) wurde oberhalb des Flüssig(keits)standes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückgeführt.

25 Die Temperatur am Kolonnenkopf betrug 69,9°C. Der die Rektifikationskolonne mit dieser Temperatur verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlschlange. Die im Kondensator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 30°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe) abgezogen. Der gebildete Kondensatstrom wurde in zwei Teilströme aufgeteilt. 0,70 kg/h wurden
30 mit einer Temperatur von 30°C als Rücklaufflüssigkeit auf den obersten Glockenboden der Rektifikationskolonne rückgeführt. 0,01 kg/h an Kondensat wurden als Aldehydauslass entsorgt (zu diesem Zweck wurde der gesamte Kondensatstrom über einen Pufferbehälter geführt, der ein Innenvolumen von 1 l aufwies und mit Doppelwand ausgeführt war, in deren Zwischenraum auf 30°C thermostatisiertes Wasser geführt wurde; alle 12 h wurden aus dem Pufferbehälter 120 g
35 Kondensat zur Entsorgung ausgelassen).

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat folgende Gehalte auf:

40	10,08	Gew.-%	H ₂ O,
	0,399	Gew.-%	Acrolein,
	85,07	Gew.-%	Acrylsäure,

	1,11	Gew.-%	Essigsäure,
	0,83	Gew.-%	2-Furaldehyd,
	1,60	Gew.-%	Benzaldehyd,
	0,25	Gew.-%	Methylenglykol,
5	0,51	Gew.-%	Ameisensäure, und
	0,01	Gew.-%	Propionsäure.

10 Im Fall von Folgeverwendungen der wässrigen Zielproduktlösung, für die sich der Diphylgehalt der wässrigen Zielproduktlösung als zu hoch erwies, wurde wie folgt verfahren.

15 Das eine Temperatur von 50°C aufweisende wässrige Raffinat III wurde zum Zweck der rektifikativen Abtrennung des darin noch enthaltenen Diphyls einer Rektifikationskolonne zugeführt, die nur einen Abtriebsteil aufwies. Die Rektifikationskolonne war aus Glas gefertigt. Ihr an Einbauten im Wesentlichen freier Sumpfraum hatte eine Höhe von 30 cm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Er war einfach bewandet und mit einem elektrischen Heizband zum Zweck der Begleitheizung umwickelt. Zusätzlich war über das elektrische Heizband noch eine Schicht aus mineralischem Isoliermaterial aufgebracht. Die Temperatur der Außenwand des Sumpfraums wurde auf 63,5°C gehalten.

20 Auf den Sumpfraum aufgesetzt war der eigentliche Abtriebsteil der Rektifikationskolonne. Sein Innendurchmesser betrug über seine gesamte Länge 50 mm. Er bestand aus vier Abschnitten, die alle vier doppelwandig ausgeführt waren. Der Doppelwandzwischenraum war jeweils evakuiert (der Innendruck des Zwischenraums war $< 10^{-6}$ bar) und innen verspiegelt. Von außen wurde jeder der vier Abschnitte elektrisch schutzbeheizt. Dabei wurde über den jeweiligen Abschnitt die Außenwandtemperatur auf die Innentemperatur geregelt. Über den untersten Abschnitt waren dies 61,55°C; über den zweiten Abschnitt von unten waren dies 57,2°C; über den dritten Abschnitt von unten waren dies 52,85°C und über den obersten Abschnitt waren dies 48,5°C.

30 Als trennwirksame Einbaute enthielt jeder der vier Abschnitte 12 äquidistant übereinander angeordnete Glockenböden. Der lichte Abstand zweier aufeinanderfolgender Glockenböden betrug 10 cm. Die Glockenböden waren ebenfalls aus Glas gefertigt.

35 Jeder Glockenboden wies eine Glocke auf. Der Außendurchmesser der Glocke war 30,2 mm. Die Glockenhöhe war 35 mm. Jede Glocke wies über ihren Umfang gleichverteilt 12 Schlitz auf, deren Breite 2,5 mm und deren Höhe 5 mm betrug. Der Zulauf von Rücklaufflüssigkeit auf den jeweiligen Glockenboden und der Ablauf von Flüssigkeit vom jeweiligen Glockenboden erfolgte über Zulauf- bzw. Ablaufrohre, die einen Innendurchmesser von 8 mm aufwiesen. Zu- und Ablauf waren jeweils nebeneinander angebracht und dabei durch einen Überlaufsteg (durch ein Überlaufwehr) von einander getrennt, dessen Höhe der Glockenhöhe entsprach. In ihrem Zentrum wiesen die Glockenböden einen offenen, aufwärts in die jeweilige Glocke gerichteten

teten, Stutzen auf. Dieser war mit der Glocke so überstülpt, dass zwischen dem oberen Teil des Stutzens und der Glocke ein Zwischenraum vorhanden war. Die Stutzenlänge war 20 mm und der Stutzeninnendurchmesser war 14,5 mm. Der Rand der Glocke reichte bis auf den Glockenboden. Alle Glocken/Glockenböden waren ebenfalls aus Glas gefertigt. Der Kopfdruck der Abtriebskolonne war mittels einer Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe) auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 195 mbar. Die Zufuhr des wässrigen Raffinats III (1,025 kg/h) erfolgte mit seiner Temperatur von 50°C auf den obersten Glockenboden. Der die Abtriebskolonne mit einer Temperatur von 47,4°C verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlschlange. Die im Kondensator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 25°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe abgezogen.

Der gebildete Kondensatstrom wurde mit einer Temperatur von 25°C einem Phasenscheider zugeführt. Der Phasenscheider war ein mit Doppelmantel ausgeführter zylindrischer Glasbehälter, der einen Innendurchmesser von 80 mm aufwies. Seine Länge betrug 250 mm. Er war liegend gelagert. Der Doppelmantelzwischenraum wurde von einer Temperatur von 25°C aufweisendem Wasser durchströmt. Der Kondensatstrom strömte im Phasenscheider von links nach rechts und trennte sich dabei in eine organische Phase und in eine wässrige Phase auf. Die wässrige Phase (0,77 kg/h; $T = 25^{\circ}\text{C}$; Massendichte = $998,8 \text{ kg/m}^3$) wurde auf den obersten Boden der Abtriebskolonne rückgeführt. Die organische Phase wurde gesammelt und entsorgt (verbrannt).

Aus dem Sumpfraum wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 9,44 kg/h Sumpfflüssigkeit herausgeführt, deren Temperatur 63,5°C betrug. 8,42 kg/h dieses Stroms wurden über einen Sambah-Verdampfer aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Als Wärmeträger wurde Wärmeträgeröl verwendet. Das aus dem Sambah-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase ($T = 64,1^{\circ}\text{C}$) wurde oberhalb des Flüssigstandes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückgeführt. Aus Gründen der Polymerisationsinhibierung wurden in den Sumpf der Abtriebskolonne kontinuierlich 0,01 kg/h Magerluft (O_2 -Gehalt = 5 Gew.-%) geführt (deren Temperatur betrug 30°C).

Die verbliebenen 1,02 kg/h des aus dem Sumpfraum kontinuierlich herausgeführten Stroms an Sumpfflüssigkeit bildeten im Wesentlichen an Diphyl freien „ready mix“, der, in der Regel nachdem in ihm noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiator, der angestrebten radikalischen Folgepolymerisation unterworfen wurde.

Alternativ wurde der „ready mix“ beim Durchströmen eines indirekten Wärmeaustauschers auf 25°C abgekühlt und einem auf diese Temperatur temperierten Vorratsbehälter zugeführt, in

welchem er mit Magerluft überschichtet bevorratet wurde (aufgrund des steten Verbrauchs an molekularem Sauerstoff erfolgte die Überschichtung anwendungstechnisch zweckmäßig als stetig strömender Magerluftstrom (0,01 kg/h; O₂-Gehalt = 5 Gew.-%)).

5 Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies der „ready mix“ nachfolgende Gehalte auf:

10	59,94	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	-		2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
	10	Gew.ppm	Diphyl,
	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
15	31,6	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie bezogen auf die im „ready mix“ enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

20	286	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,24	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
25	1,88	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
30	72,60	mol-%	Na+.

Durch den im Sumpf der Abtriebskolonne erzeugten Wasserdampf wurde das wässrige Raffinat III nicht nur vom verwendeten Extraktionsmittel sondern auch vom noch enthaltenen 2-Furaldehyd freigestrippt.

35 Aus dem Sumpf der Trennkolonne K wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 7,63 kg/h an Sumpfflüssigkeit herausgefördert, die eine Temperatur von 100,2°C aufwies. 7,60 kg/h davon wurden von der Pumpe gefördert als Kühlflüssigkeit im im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler zum Zweck der Direktkühlung des Produktgasgemischs aus der Partialoxidationszone versprüht.

40

Die verbliebenen 0,03 kg/h wurden zur Rückgewinnung von darin als Monomeres und als Michael-Addukt enthaltener Acrylsäure der Rückgewinnungseinheit R zugeführt.

Die Rückgewinnungseinheit R war ein an Einbauten freier zylindrischer Behälter aus druckfestem Glas, dessen Innendurchmesser 60,3 mm und dessen Höhe 350 mm betrug. Von Außen wurde der Behälter mittels eines aufgewickelten elektrischen Heizbandes beheizt. Die Temperatur seines flüssigen Inhaltes wurde bei 181,5°C gehalten. Der Innendruck der Dampfphase war 1,5 bar. Mit einer Ringkolbenpumpe Blackmere C8 wurden dem Rückgewinnungsbehälter R kontinuierlich 0,25 kg/h seines flüssigen Inhaltes durch ein thermisch isoliertes Rohr entnommen und oberhalb der Entnahmestelle in die im Rückgewinnungsbehälter R befindliche Flüssigphase hinein wieder in den Rückgewinnungsbehälter R rückgeführt (auf diese Weise wurde der Inhalt des Rückgewinnungsbehälters R in Bewegung gehalten, wodurch eine ausreichende Durchmischung sowie ein befriedigender Stoffübergang gewährleistet waren). Am oberen Ende des zylindrischen Behälters saß als Spritzschutz eine kurze mit Raschigringen gefüllte Kolonne auf. Alle 12 Stunden wurden über ein Ventil vom Typ Contiflow-TRF-HM der Fa. AZ-Amaturen 120 g an bei der Rückgewinnung verbleibendem hochsiedendem Rückstand ausgeschleust. Er bildete den Auslass für die unerwünschten Bestandteile MSA und MAS, PSA und PAS sowie Benzoesäure. Die im Rückgewinnungsbehälter R entstandene Gasphase wurde ohne Ausbildung von Rücklaufflüssigkeit als Leichtsiederstrom in einer Stromstärke von 0,02 kg/h und mit einer Temperatur von 181,5°C gemeinsam mit dem Produktgasgemisch aus der Partialoxidentszone in die beschriebene Kühlzone (in den beschriebenen Sprühkühler für das Produktgasgemisch) geführt.

Der aus dem Rückgewinnungsbehälter R abgeführte Leichtsiederstrom wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

25	5,46	Gew.-%	Wasser,
	30	Gew.ppm	CO ₂ ,
	60	Gew.ppm	Acrolein,
	82,20	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,54	Gew.-%	Essigsäure,
30	0,036	Gew.-%	2-Furaldehyd,
	8,40	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MSA,
	0,094	Gew.-%	Benzaldehyd,
	80	Gew.ppm	Propan,
	1,90	Gew.-%	Formaldehyd,
35	0,092	Gew.-%	Ameisensäure,
	0,024	Gew.-%	Propionsäure,
	0,447	Gew.-%	Benzoesäure,
	0,325	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
	20	Gew.ppm	Propen, und
40	0,18	Gew.-%	MEHQ.

Beispiel 2

Die Durchführung von Beispiel 2 erfolgte mit denselben Oxidationsreaktoren sowie sonstigen apparativen Vorrichtungen wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Partialoxidationsbedingungen entsprachen jenen aus Beispiel 1 (einschließlich der Beschickung der Oxidationsreaktoren mit Katalysatorfestbett und der zwischen den beiden Reaktionsstufen erfolgenden Zwischenluftein-

5 speisung). Wässriges Zwischenprodukt I wurde nicht entnommen. Eine CO₂-Ausgasung des wässrigen Zwischenproduktes II war nicht erforderlich, weshalb dieses Element nicht in die ap-

10 parative Vorrichtung integriert war.

Das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 wurde aus 0,23 kg/h Propen des Reinheitsgrades chemical grade, das, bezogen auf sein Gesamtvolumen $\geq 3,85$ Vol.-% Propan und ≥ 96 Vol.-% Pro-

15 pen enthielt, 1,15 kg/h Luft und 1,19 kg/h Kreisgas erzeugt. Seine Gesamtstromstärke betrug 2,57 kg/h und wies die nachfolgenden Gehalte auf:

	78,11	Vol.-%	N ₂ ,
	10,50	Vol.-%	O ₂ ,
	3,73	Vol.-%	H ₂ O,
20	0,79	Vol.-%	CO ₂ ,
	0,015	Vol.-%	Acrolein,
	0,48	Vol.-%	Propan,
	0,39	Vol.-%	CO, und
	5,89	Vol.-%	Propen.

25

Der aus der zweiten Reaktionsstufe ausströmende Strom an Produktgasgemisch betrug 2,74 kg/h. Seine Temperatur war 260°C und der Ausgangsdruck war 1,50 bar. Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies er folgende Gehalte auf:

30	75,17	Gew.-%	N ₂ ,
	2,39	Gew.-%	O ₂ ,
	5,97	Gew.-%	H ₂ O,
	2,11	Gew.-%	CO ₂ ,
	589	Gew.ppm	Acrolein,
35	12,05	Gew.-%	Acrylsäure,
	2256	Gew.ppm	Essigsäure,
	30	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	0,133	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
	50	Gew.ppm	Benzaldehyd,
40	0,68	Gew.-%	Propan,
	0,68	Gew.-%	CO,
	0,14	Gew.-%	Formaldehyd,

309	Gew.ppm	Ameisensäure,
30	Gew.ppm	Propionsäure,
109	Gew.ppm	Benzoessäure,
150	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid, und
5 0,169	Gew.-%	Propen.

Dem entsprachen, bezogen auf das im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtgewicht an Acrylsäure, folgende Gehalte:

10	249	Gew.ppm	Propionsäure,
	2564	Gew.ppm	Ameisensäure,
	1,87	Gew.-%	Essigsäure,
	905	Gew.ppm	Benzoessäure,
	1,10	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
15	1244	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid,
	4887	Gew.ppm	Acrolein,
	414	Gew.ppm	Benzaldehyd, und
	249	Gew.ppm	2-Furaldehyd.

20 Bezogen auf das Gesamtvolumen des Produktgasgemischs enthielt selbiges:

	79,86	Vol.-%	N ₂ ,
	2,22	Vol.-%	O ₂ ,
	1,42	Vol.-%	CO ₂ ,
25	0,46	Vol.-%	Propan, und
	0,72	Vol.-%	CO.

Der Produktgasgemischstrom wurde gemeinsam mit 0,02 kg/h des aus der Rückgewinnungseinheit R herausgeführten Leichtsiederstroms (dieser wies eine Temperatur von 181,8°C und einen Druck von 1,5 bar auf) einem im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler (der Kühlzone) zugeführt. In selbigem wurden als Kühlflüssigkeit 7,85 kg/h an eine Temperatur von 103,8°C aufweisender Sumpfflüssigkeit versprüht, die mit einer Temperatur von 103,7°C aus dem Sumpf der Trennkolonne K entnommen und mittels einer Pumpe zum Sprühkühler gefördert wurden.

35 Die Sumpfflüssigkeit wies folgende Gehalte auf:

	1,70	Gew.-%	Wasser,
	70,13	Gew.-%	Acrylsäure (Monomer und als Michael-Addukt),
	0,34	Gew.-%	Essigsäure,
40	539	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	21,64	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MAS,
	0,18	Gew.-%	Benzaldehyd,

1,52	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
0,12	Gew.-%	Ameisensäure,
220	Gew.ppm	Propionsäure,
1,27	Gew.-%	Benzoessäure,
5 2,02	Gew.-%	Methylenglykol, und
0,77	Gew.-%	MEHQ.

Das zweiphasige Gemisch aus Produktgasgemischstrom, Leichtsiederstrom und Kühlflüssigkeit (insgesamt 10,62 kg/h) wurde mit einer Temperatur von 105,2°C unterhalb der untersten trenn-
 10 wirksamen Einbaute und oberhalb des Sumpfstandes in den Sumpfraum der Trennkolonne K geführt. Der Druck im Sumpfraum der Trennkolonne K betrug 1,34 bar (unmittelbar oberhalb des Sumpfstandes).

Durch den Zwischenraum des doppelwandig ausgeführten Sumpfraums der Trennkolonne K
 15 wurde ein Wärmeträgeröl geführt, um eine Temperatur der Sumpfflüssigkeit (des Absorbats I) von 103,7°C zu gewährleisten.

Insgesamt wurden aus dem Sumpf der Trennkolonne K 7,88 kg/h Sumpfflüssigkeit (Absorbat I) aus der Trennkolonne herausgeführt. 0,03 kg/h davon wurden der Rückgewinnungseinheit R
 20 zugeführt, während die übrigen 7,85 kg/h wie beschrieben in der Kühlzone als Kühlflüssigkeit versprüht wurden.

Die Stromstärke des in der Absorptionszone I gewaschenen und in die Kondensationszone I (in den zweiten Abschnitt der Trennkolonne K von unten) strömenden Gasstroms, war 3,74 kg/h.
 25 Seine Temperatur betrug 93,9°C und sein Druck war 1,34 bar.

Die Gehalte dieses Gasstroms waren, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

55,0	Gew.-%	N ₂ ,
30 1,75	Gew.-%	O ₂ ,
6,23	Gew.-%	H ₂ O,
1,55	Gew.-%	CO ₂ ,
457	Gew.ppm	Acrolein,
32,85	Gew.-%	Acrylsäure,
35 3944	Gew.ppm	Essigsäure,
94	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
< 1	Gew.ppm	MSA und MAS, gerechnet als MSA
202	Gew.ppm	Benzaldehyd,
0,50	Gew.-%	Propan,
40 0,50	Gew.-%	CO,
0,62	Gew.-%	Formaldehyd,
541	Gew.ppm	Ameisensäure,

96	Gew.ppm	Propionsäure,
< 1	Gew.ppm	MEHQ,
< 1	Gew.ppm	Benzoessäure,
< 1	Gew.ppm	PSA und PAS, gerechnet als PSA, und
5 0,125	Gew.-%	Propen.

Über den Auslauf des von unten ersten Kaminbodens wurden 16,21 kg/h an Kondensat I aus der Kondensationszone I herausgeführt, das eine Temperatur von 70,3°C aufwies.

10 Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat I folgende Gehalte auf:

6,68	Gew.-%	Wasser,
110	Gew.ppm	Acrolein,
89,0	Gew.-%	Acrylsäure,
15 0,85	Gew.-%	Essigsäure,
279	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
-		MSA und MAS,
630	Gew.ppm	Benzaldehyd,
3,10	Gew.-%	Methylenglykol,
20 0,12	Gew.-%	Ameisensäure,
259	Gew.ppm	Propionsäure,
-		Benzoessäure,
-		PSA und PAS, und
160	Gew.ppm	MEHQ.

25

Der Gesamtstrom an aus der Trennkolonne K herausgeführtem Kondensat I wurde einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 3 min. In diesen Behälter wurde MEHQ zugegeben. Die Zugabemenge war dabei so bemessen, dass der aus dem gerührten Behälter herausgeführte Strom 170 Gew.ppm MEHQ aufwies (bezogen auf sein Gesamtgewicht).

30

Der aus dem gerührten Behälter herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom an polymerisationsinhibiertem Kondensat I wies eine Temperatur von 35°C auf. 1,01 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten ersten Kolonnenzwischenstücks als Absorptionsmittel I dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone I zugeführt. 15,92 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten zweiten Kolonnenzwischenstücks als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone I rückgeführt. Es wurde keine Teilmenge des Gesamtstroms an polymerisationsinhibiertem Kondensat I als wässriges Zwischenprodukt I von der Trennkolonne K weggeführt.

35

40

Das in der Kondensationszone I gasförmig verbleibende Restgasgemisch I wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf:

5	75,39	Gew.-%	N ₂ ,
	2,39	Gew.-%	O ₂ ,
	5,91	Gew.-%	H ₂ O,
	2,11	Gew.-%	CO ₂ ,
	589	Gew.ppm	Acrolein,
10	12,0	Gew.-%	Acrylsäure,
	2265	Gew.ppm	Essigsäure,
	30	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	-		MSA und MAS,
	40	Gew.ppm	Benzaldehyd,
15	0,68	Gew.-%	Propan,
	0,68	Gew.-%	CO,
	0,14	Gew.-%	Formaldehyd,
	300	Gew.ppm	Ameisensäure,
	30	Gew.ppm	Propionsäure,
20	-		Benzoessäure,
	-		PSA und PAS, und
	0,17	Gew.-%	Propen.

Der aus der Kondensationszone I in den dritten Abschnitt von unten (in die Absorptionszone II) strömende Strom an Restgasgemisch I hatte eine Temperatur von 70,3°C und eine Stromstärke von 2,45 kg/h. Sein Druck lag bei 1,325 bar.

Über den Auslauf des von unten zweiten Kaminbodens wurden 7,52 kg/h an Absorbat II aus der Absorptionszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 50°C aufwies.

30

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Absorbat II folgende Gehalte auf:

	57,84	Gew.-%	Wasser,
	120	Gew.ppm	Acrolein,
35	50	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	90	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,60	Gew.-%	Methylenglykol,
	60	Gew.ppm	MEHQ, und
	31,76	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet
40			als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Absorbat II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

- | | | | |
|----|-------|---------|--|
| 5 | 252 | Gew.ppm | Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure, |
| | 0,25 | Gew.-% | Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, |
| | 1,86 | Gew.-% | Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure, |
| 10 | - | | Benzoessäure, |
| | - | | MSA und MAS, |
| | - | | PSA und PAS, und |
| | 91,11 | mol-% | Na+. |
- 15 Diesem Strom an aus der Absorptionszone II herausgeführten Absorbat II wurde ein Strom (0,38 kg/h; Temperatur = 20°C) einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von NaOH (Reinheit des NaOH > 99,9 Gew.-%) sowie ein Strom (0,32 kg/h; Temperatur = 20°C) einer wässrigen Inhibierlösung von MEHQ in Wasser zugeführt. Der MEHQ-Gehalt der wässrigen Inhibierlösung war dabei so bemessen, dass das aus der Absorptionszone II herausgeführte Absorbat II einen
- 20 MEHQ-Gehalt, bezogen auf sein Gesamtgewicht, von 60 Gew.ppm aufwies.
- Dieser polymerisationsinhibierte Gesamtstrom wurde wie im Beispiel 1 einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 10 min. Der aus ihm herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom wies eine Temperatur von 40°C auf. 1,12 kg/h dieses abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden als wässriges Zwischenprodukt II von der Trennkolonne K weggeführt.
- 25
- 30 Die anderen 7,10 kg/h des abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden mit 0,03 kg/h an wässrigem Kondensat II zusammengeführt, das über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens aus der Kondensationszone II herausgeführt und in einem indirekten Wärmeaustauscher auf 30°C abgekühlt worden war.
- 35 Der dabei resultierende Gesamtstrom wurde über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks als Gemisch aus Absorptionsmittel II und als Kühlflüssigkeit im Kreis geführtem Kondensat II dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone II zugeführt.
- 40 Das wässrige Kondensat II wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:
- | | | | |
|--|-------|--------|---------|
| | 97,02 | Gew.-% | Wasser, |
|--|-------|--------|---------|

	110	Gew.ppm	Acrolein,
	2,25	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,27	Gew.-%	Essigsäure,
	30	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
5	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,25	Gew.-%	Methylenglykol,
	90	Gew.ppm	Ameisensäure, und
	20	Gew.ppm	Propionsäure.

10

Der aus der Absorptionszone II in den vierten Abschnitt von unten (in die Kondensationszone II) strömende Strom an Restgasgemisch II hatte eine Temperatur von 50°C, eine Stromstärke von 2,34 kg/h und wies einen Druck von 1,315 bar auf. Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Restgasgemisch II nachfolgende Gehalte auf:

15

	87,90	Gew.-%	N ₂ ,
	2,79	Gew.-%	O ₂ ,
	4,82	Gew.-%	H ₂ O,
	2,44	Gew.-%	CO ₂ ,
20	629	Gew.ppm	Acrolein,
	749	Gew.ppm	Acrylsäure,
	90	Gew.ppm	Essigsäure,
	10	Gew.ppm	Furfural,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
25	0,79	Gew.-%	Propan,
	0,79	Gew.-%	CO,
	25	Gew.ppm	Formaldehyd, und
	0,192	Gew.-%	Propen.

30 Das wässrige Zwischenprodukt II wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

	59,18	Gew.-%	Wasser,
	120	Gew.ppm	Acrolein,
35	50	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	90	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,55	Gew.-%	Methylenglykol,
	60	Gew.ppm	MEHQ,
40	29,06	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Zwischenprodukt II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5	252	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,25	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	1,86	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
10	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
	105,5	mol-%	Na ⁺ .
15	Über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens wurden 2,38 kg/h an Kondensat II aus der Kondensationszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 40°C aufwies. Dieser Strom an Kondensat II wurde einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fun-		
20	gierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 25 min. Der aus ihm herausgeführte Strom von 2,38 kg/h an abgekühltem Kondensat II wies eine Temperatur von 30°C auf. 0,03 kg/h dieses Stroms wurden der Zubereitung des wässrigen Absorptionsmittels II zugeführt. Die übrigen 2,35 kg/h wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone II rückgeführt.		
25	Das in der Kondensationszone II gasförmig verbleibende Restgasgemisch III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf:		
30	89,11	Gew.-%	N ₂ ,
	2,82	Gew.-%	O ₂ ,
	3,61	Gew.-%	H ₂ O,
	2,48	Gew.-%	CO ₂ ,
	639	Gew.ppm	Acrolein,
	459	Gew.ppm	Acrylsäure,
35	50	Gew.ppm	Essigsäure,
	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,80	Gew.-%	Propan,
	0,81	Gew.-%	CO,
40	10	Gew.ppm	Formaldehyd, und
	0,19	Gew.-%	Propen.

Seine Temperatur betrug 40°C und sein Druck lag bei 1,305 bar. Seine Stromstärke war 2,31 kg/h.

Der Strom an Restgasgemisch III wurde durch einen indirekten Wärmeübertrager geführt, und beim Durchströmen desselben auf eine Temperatur von 55°C erwärmt. 1,12 kg/h des erwärmten Restgasgemischs III wurden der Verbrennung zugeführt. 1,19 kg/h des Restgasgemischs III wurden als Kreisgas auf einen Druck von 2,135 bar verdichtet und in die Zubereitung des Reaktionsgaseingangsgemischs rückgeführt.

Der Strom an wässrigem Zwischenprodukt II (1,12 kg/h) wurde, ohne zuvor einer CO₂-Ausgasung unterworfen zu werden, dem zum Wärmeaustausch und zur O₂-Eindüsung (in Form von Magerluft) zu verwendenden gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Doppelwandzwischenraum wurde als Wärmeträger Wasser geführt. Der zylindrische Rührbehälter fungierte einerseits als indirekter Wärmeaustauscher, um das wässrige Zwischenprodukt II als Vorbereitung auf die nachfolgende Aldehydextraktion auf 50°C zu erwärmen. Gleichzeitig war innerhalb des gerührten zylindrischen Behälters in Bodennähe ein Begasungsring eingebaut, über dessen Düsen Magerluft (mit N₂ verdünnte Luft; O₂-Gehalt = 5 Gew.-%) in das wässrige Zwischenprodukt II eingedüst wurde (0,01 kg/h, die eine Temperatur von 30°C aufwiesen). Diese Maßnahme erfolgte aus Gründen der Polymerisationsinhibierung (vorzugsweise bis zur Sättigung des Zwischenproduktes II mit Magerluft). Die mittlere Verweilzeit des wässrigen Zwischenproduktes II im Erwärmungs- und O₂-Eindüsbereich lag bei 15 min.

Die vom wässrigen Zwischenprodukt II nicht absorbierten Magerluftanteile wirkten in vernachlässigbarem Umfang strippend und wurden ihrer Entsorgung zugeführt.

Das auf 50°C erwärmte und polymerisationsinhibierte Zwischenprodukt II wurde dann über das erste Zulaufrohr der pulsierten Extraktionskolonne zugeführt. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels erfolgte über das zweite Zulaufrohr. Die Massendichte des wässrigen Zwischenproduktes II betrug bei 50°C 1140 kg/m³. Die Massendichte des organischen Extraktionsmittels betrug bei 50°C 1053 kg/m³. Der Druck in der Gasphase am zur Atmosphäre offenen Kopf der Extraktionskolonne betrug 1,01 bar. Die Zufuhr des wässrigen Zwischenproduktes II in die Extraktionskolonne erfolgte mit der Stromstärke von 1,12 kg/h. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels in die Extraktionskolonne erfolgte mit einer Stromstärke von 0,73 kg/h und einer Zulauftemperatur von ebenfalls 50°C. Bei Inbetriebnahme der Extraktion war die Extraktionskolonne vollständig mit wässrigem Zwischenprodukt II gefüllt. Anschließend wurden Extraktionsgut und Extraktionsmittel wie beschrieben kontinuierlich zugeführt. Das organische Extraktionsmittel bildete die disperse Phase und das wässrige Zwischenprodukt II bildete die zusammenhängende Phase. Als organisches Extraktionsmittel wurde Diphyl verwendet, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt.

Im Phasentrennabschnitt schwamm das spezifisch leichtere organische Extrakt II auf und wurde mit einer Stromstärke von 0,73 kg/h kontinuierlich aus der Extraktionskolonne herausgeführt. Dem Sumpfraum der Extraktionskolonne wurden kontinuierlich 1,12 kg/h an wässrigem Raffinat II als wässrige Zielproduktlösung entnommen. Die Temperatur des wässrigen Raffinats II und des organischen Extrakts II betrug 50°C.

Das wässrige Raffinat II wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

10	59,93	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	-		2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
	0,080	Gew.-%	Diphyl,
	0,55	Gew.-%	Methylenglykol,
15	70	Gew.ppm	MEHQ,
	29,07	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie bezogen auf die im wässrigen Raffinat II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

	279	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
25	0,25	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	1,86	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
30	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen,
	105,6	mol-%	Na ⁺ , und
	< 0,2	mol-%	Gesamtmenge an Carbonat- und Hydrogencarbonatanionen.

Das organische Extrakt II wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

35	0,105	Gew.-%	Wasser,
	0,018	Gew.-%	Acrolein,
	70	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	0,013	Gew.-%	Benzaldehyd,
40	99,83	Gew.-%	Diphyl,
	20	Gew.ppm	Methylenglykol,
	-		Acrylsäure,

- Ameisensäure,
- Essigsäure,
- Propionsäure,
- Benzoesäure,
- 5 - MSA und MAS,
- PSA und PAS, und
- 70 Gew.ppm MEHQ.

10 Aus dem wässrigen Raffinat II heraus wurde, in der Regel nachdem in selbigem noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiatoren, unmittelbar die angestrebte radikalische Folgepolymerisation durchgeführt. Im Einzelnen wurde dabei wie in den zitierten Schriften des Standes der Technik verfahren.

15

Zur Rückgewinnung des im organischen Extrakt II enthaltenen organischen Extraktionsmittels wurde selbiges der einen Verstärkungsabschnitt und einen Abtriebsabschnitt aufweisenden Rektifikationskolonne zugeführt. Vorab der Zufuhr des Extraktes II in die Rektifikationskolonne wurde selbiges durch einen indirekten Wärmeaustauscher geführt, um seine Temperatur auf
20 den Zufuhrwert von 171,7°C zu erhöhen.

Der Kopfdruck der Rektifikationskolonne war auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 155 mbar.

25 Aus dem Sumpfraum wurden mit einer Förderpumpe kontinuierlich 51,08 kg/h an eine Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% aufweisendem Diphyl herausgeführt, das 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt. Die Temperatur der Sumpfflüssigkeit war 185,5°C.

30 0,73 kg/h dieses Entnahmestroms wurden einem doppelwandig ausgeführten Rührbehälter zugeführt. Im Doppelwandzwischenraum wurde temperiertes Wasser geführt. Zusätzlich konnten in diesen Rührbehälter hinein Verluste an Diphyl durch Zufuhr von frischem Diphyl ergänzt werden. Die Temperatur im Rührbehälter wurde auf 50°C gehalten. Das Innenvolumen des Rührbehälters war 5 l. Aus diesem Rührbehälter heraus wurde das organische Extraktionsmittel entnommen und der pulsierten Extraktionskolonne zugeführt.

35

Die verbliebenen 50,35 kg/h des Entnahmestroms wurden mittels derselben Förderpumpe über einen Sambah-Verdampfer aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Wärmeträger war Wärmeträgeröl.

40 Das aus dem Sambah-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase (T= 185,5°C) wurde oberhalb des Flüssigstandes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückgeführt.

Die Temperatur am Kolonnenkopf betrug $47,1^{\circ}\text{C}$. Der die Rektifikationskolonne mit dieser Temperatur verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlturbine. Die im Kondensator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 30°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe (Wasserstrahlpumpe) abgezogen. Der gebildete Kondensatstrom wurde in zwei Teilströme aufgeteilt. $0,70\text{ kg/h}$ wurden mit einer Temperatur von 30°C als Rücklaufflüssigkeit auf den obersten Glockenboden der Rektifikationskolonne rückgeführt. Der Reststrom des Kondensats wurde wie in Beispiel 1 über einen Pufferbehälter als Aldehydauslass getaktet ausgelassen.

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat folgende Gehalte auf:

15	81,24	Gew.-%	H ₂ O,
	1,22	Gew.-%	Acrolein,
	-		Acrylsäure,
	-		Essigsäure,
	5,08	Gew.-%	2-Furaldehyd,
20	9,95	Gew.-%	Benzaldehyd,
	1,87	Gew.-%	Methylenglykol,
	-		Ameisensäure, und
	-		Propionsäure.

25 Im Fall von Folgeverwendungen der wässrigen Zielproduktlösung, für die sich der Diphyllgehalt der wässrigen Zielproduktlösung als zu hoch erwies, wurde wie folgt verfahren.

30 Das eine Temperatur von 50°C aufweisende wässrige Raffinat II wurde zum Zweck der rektifi-
kativen Abtrennung des darin noch enthaltenen Diphyls der Rektifikationskolonne zugeführt, die
nur einen Abtriebsteil aufwies. Die Temperatur der Außenwand des Sumpfraums wurde auf
64,6°C gehalten.

Die vier auf den Sumpfraum aufgesetzten Abschnitte wurden von außen wieder auf die jewei-
35 liche Innentemperatur schutzbeheizt.

Der Kopfdruck der Abtriebskolonne war mittels einer Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe) auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 195 mbar. Die Zufuhr des wässrigen Raffinats II (1,12 kg/h) erfolgte mit seiner Temperatur von 50°C auf den obersten
40 Glockenboden. Der die Abtriebskolonne mit einer Temperatur von 47,8°C verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlschlange. Die im Konden-

sator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 25°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe abgezogen.

Der gebildete Kondensatstrom wurde mit einer Temperatur von 25°C dem auf 25°C temperierten Phasenscheider zugeführt. Der Kondensatstrom strömte im Phasenscheider von links nach rechts und trennte sich dabei in eine organische Phase und in eine wässrige Phase auf. Die wässrige Phase (0,88 kg/h; T= 25°C; Massendichte = 998 kg/m³) wurde auf den obersten Boden der Abtriebskolonne rückgeführt. Die organische Phase wurde verbrannt.

- 10 Aus dem Sumpfraum wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 10,58 kg/h Sumpfflüssigkeit herausgeführt, deren Temperatur 64,7°C betrug. 9,46 kg/h dieses Stroms wurden über den Sambah-Verdampfer aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Als Wärmeträger wurde Wärmeträgeröl verwendet. Das aus dem Sambah-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase (T= 65,5°C)
- 15 wurde oberhalb des Flüssigstandes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückgeführt. Aus Gründen der Polymerisationsinhibierung wurden in den Sumpf der Abtriebskolonne kontinuierlich 0,01 kg/h Magerluft (O₂-Gehalt = 5 Gew.-%) geführt (deren Temperatur betrug 30°C).

- Die verbliebenen 1,12 kg/h des aus dem Sumpfraum kontinuierlich herausgeführten Stroms an Sumpfflüssigkeit bildeten im Wesentlichen an Diphyl freie wässrige Zielproduktlösung, die, in der Regel nachdem in ihr noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiator, der angestrebten radikalischen Folgepolymerisation unterworfen wurde.

- 25 Alternativ wurde die wässrige Zielproduktlösung beim Durchströmen eines indirekten Wärmeaustauschers auf 25°C abgekühlt und einem auf diese Temperatur temperierten Vorratsbehälter zugeführt, in welchem sie mit Magerluft überschichtet bevorratet wurde (aufgrund des steten Verbrauchs an molekularem Sauerstoff erfolgte die Überschichtung anwendungstechnisch
- 30 zweckmäßig als stetig strömender Magerluftstrom (0,01 kg/h; O₂-Gehalt = 5 Gew.-%)).

35

40

Bezogen auf ihr Gesamtgewicht wies die wässrige Zielproduktlösung nachfolgende Gehalte auf:

5	59,94	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	-		2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
10	10	Gew.ppm	Diphyl,
	0,55	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
10	29,23	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie bezogen auf die in der wässrigen Zielproduktlösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

15	278	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
20	0,25	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	1,86	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
25	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
	105,6	mol-%	Na+.

Durch den im Sumpf der Abtriebskolonne erzeugten Wasserdampf wurde das wässrige Raffinat II vom verwendeten Extraktionsmittel im Wesentlichen freigestrippt.

30 Aus dem Sumpf der Trennkolonne K wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 7,88 kg/h an Sumpfflüssigkeit herausgefordert, die eine Temperatur von 100,7°C aufwies. 7,85 kg/h davon wurden mit der Pumpe gefördert als Kühlflüssigkeit im im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler zum Zweck der Direktkühlung des Produktgasgemischs aus der Partialoxidaionszone versprüht.

35

Die verbliebenen 0,03 kg/h wurden zur Rückgewinnung von darin als Monomeres und als Michael-Addukt enthaltener Acrylsäure der Rückgewinnungseinheit R zugeführt.

40 Die Rückgewinnungseinheit R war der an Einbauten freier zylindrischer Behälter aus druckfestem Glas, dessen Innendurchmesser 60,3 mm und dessen Höhe 350 mm betrug. Von Außen wurde der Behälter mittels eines aufgewickelten elektrischen Heizbandes beheizt. Die Temperatur seines flüssigen Inhaltes wurde bei 181,8°C gehalten. Der Innendruck der Dampfphase

war 1,5 bar. Mit der Ringkolbenpumpe Blackmere C8 wurden dem Rückgewinnungsbehälter R kontinuierlich 0,25 kg/h seines flüssigen Inhaltes durch ein thermisch isoliertes Rohr entnommen und oberhalb der Entnahmestelle in die im Rückgewinnungsbehälter R befindliche Flüssigphase hinein wieder in den Rückgewinnungsbehälter R rückgeführt (auf diese Weise wurde der Inhalt des Rückgewinnungsbehälters R in Bewegung gehalten, wodurch eine ausreichende Durchmischung sowie ein befriedigender Stoffübergang gewährleistet waren). Am oberen Ende des zylindrischen Behälters saß als Spritzschutz die kurze mit Raschigringen gefüllte Kolonne auf. Alle 12 Stunden wurden über ein Ventil vom Typ Contiflow-TRF-HM der Fa. AZ-Amaturen 120 g an bei der Rückgewinnung verbleibendem hochsiedendem Rückstand ausgeschleust. Er bildete den Auslass für die unerwünschten Bestandteile MSA und MAS, PSA und PAS sowie Benzoessäure. Die im Rückgewinnungsbehälter R entstandene Gasphase wurde ohne Ausbildung von Rücklaufflüssigkeit als Leichtsiederstrom in einer Stromstärke von 0,02 kg/h und mit einer Temperatur von 181,8°C gemeinsam mit dem Produktgasgemisch aus der Partialoxidationszone in die beschriebene Kühlzone (in den beschriebenen Sprühkühler für das Produktgasgemisch) geführt.

Der aus dem Rückgewinnungsbehälter R abgeführte Leichtsiederstrom wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

20	4,68	Gew.-%	Wasser,
	50	Gew.ppm	CO ₂ ,
	50	Gew.ppm	Acrolein,
	82,11	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,41	Gew.-%	Essigsäure,
25	0,059	Gew.-%	2-Furaldehyd,
	9,06	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MSA,
	0,19	Gew.-%	Benzaldehyd,
	70	Gew.ppm	Propan,
	2,00	Gew.-%	Formaldehyd,
30	0,055	Gew.-%	Ameisensäure,
	0,025	Gew.-%	Propionsäure,
	0,437	Gew.-%	Benzoessäure,
	0,317	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
	20	Gew.ppm	Propen, und
35	0,31	Gew.-%	MEHQ.

Beispiel 3

Die Durchführung von Beispiel 3 erfolgte mit denselben Oxidationsreaktoren sowie sonstigen apparativen Vorrichtungen wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Partialoxidationsbedingungen entsprachen jenen aus Beispiel 1 (einschließlich der Beschickung der Oxidationsreaktoren mit Katalysatorfestbett und der zwischen den beiden Reaktionsstufen erfolgenden Zwischenluftfein-

speisung). Eine CO₂-Ausgasung des wässrigen Zwischenproduktes III war nicht erforderlich, weshalb dieses Element nicht in die apparative Vorrichtung integriert war.

Das Reaktionsgaseingangsgemisch 1 wurde aus 0,23 kg/h Propen des Reinheitsgrades chemical grade, das, bezogen auf sein Gesamtvolumen > 3,85 Vol.-% Propan und > 96 Vol.-% Propan enthielt, 1,15 kg/h Luft und 1,19 kg/h Kreisgas erzeugt. Seine Gesamtstromstärke betrug 2,57 kg/h und wies die nachfolgenden Gehalte auf:

15	78,10	Vol.-%	N ₂ ,
	10,50	Vol.-%	O ₂ ,
	3,74	Vol.-%	H ₂ O,
	0,79	Vol.-%	CO ₂ ,
	0,016	Vol.-%	Acrolein,
20	0,47	Vol.-%	Propan,
	0,39	Vol.-%	CO, und
	5,89	Vol.-%	Propen.

Der aus der zweiten Reaktionsstufe ausströmende Strom an Produktgasgemisch betrug 2,73 kg/h. Seine Temperatur war 260°C und der Ausgangsdruck war 1,50 bar. Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies er folgende Gehalte auf:

	75,18	Gew.-%	N ₂ ,
	2,39	Gew.-%	O ₂ ,
30	5,99	Gew.-%	H ₂ O,
	2,10	Gew.-%	CO ₂ ,
	589	Gew.ppm	Acrolein,
	12,03	Gew.-%	Acrylsäure,
	2236	Gew.ppm	Essigsäure,
35	29	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	0,132	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
	52	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,67	Gew.-%	Propan,
	0,69	Gew.-%	CO,
40	0,14	Gew.-%	Formaldehyd,
	310	Gew.ppm	Ameisensäure,
	31	Gew.ppm	Propionsäure,

110	Gew.ppm	Benzoessäure,
151	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid, und
0,17	Gew.-%	Propen.

- 5 Dem entsprachen, bezogen auf das im Produktgasgemisch enthaltene Gesamtgewicht an Acrylsäure, folgende Gehalte:

258	Gew.ppm	Propionsäure,
2577	Gew.ppm	Ameisensäure,
10 1,86	Gew.-%	Essigsäure,
914	Gew.ppm	Benzoessäure,
1,10	Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
1255	Gew.ppm	Phthalsäureanhydrid,
4896	Gew.ppm	Acrolein,
15 432	Gew.ppm	Benzaldehyd, und
241	Gew.ppm	2-Furaldehyd.

Bezogen auf das Gesamtvolumen des Produktgasgemischs enthielt selbiges:

20 79,73	Vol.-%	N ₂ ,
2,22	Vol.-%	O ₂ ,
1,42	Vol.-%	CO ₂ ,
0,46	Vol.-%	Propan, und
0,72	Vol.-%	CO.

25

Der Produktgasgemischstrom wurde gemeinsam mit 0,02 kg/h des aus der Rückgewinnungseinheit R herausgeführten Leichtsiederstroms (dieser wies eine Temperatur von 181,5°C und einen Druck von 1,5 bar auf) einem im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler (der Kühlzone) zugeführt. In selbigem wurden als Kühlflüssigkeit 7,63 kg/h an eine Temperatur von 100,4°C aufweisender Sumpfflüssigkeit versprüht, die mit einer Temperatur von 100,2°C aus dem Sumpf der Trennkolonne K entnommen und mittels einer Pumpe zum Sprühkühler gefördert wurde.

30

Die Sumpfflüssigkeit wies folgende Gehalte auf:

35 2,15	Gew.-%	Wasser,
70	Gew.-%	Acrylsäure (Monomer und als Michael-Addukt),
0,44	Gew.-%	Essigsäure,
329	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
21	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MAS,
40 918	Gew.ppm	Benzaldehyd,
1,53	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
0,19	Gew.-%	Ameisensäure,

210	Gew.ppm	Propionsäure,
1,28	Gew.-%	Benzoessäure,
2,40	Gew.-%	Methylenglykol, und
0,45	Gew.-%	MEHQ.

5

Das zweiphasige Gemisch aus Produktgasgemischstrom, Leichtsiederstrom und Kühlflüssigkeit (insgesamt 10,38 kg/h) wurde mit einer Temperatur von 102,7°C unterhalb der untersten trennwirksamen Einbaute und oberhalb des Sumpfstandes in den Sumpfraum der Trennkolonne K geführt. Der Druck im Sumpfraum der Trennkolonne K betrug 1,34 bar (unmittelbar oberhalb des Sumpfstandes).

10

Durch den Zwischenraum des doppelwandig ausgeführten Sumpfraums der Trennkolonne K wurde ein Wärmeträgeröl geführt, um eine Temperatur der Sumpfflüssigkeit (des Absorbats I) von 100,2°C zu gewährleisten.

15

Insgesamt wurden aus dem Sumpf der Trennkolonne K 7,66 kg/h Sumpfflüssigkeit (Absorbat I) aus der Trennkolonne herausgeführt. 0,03 kg/h davon wurden der Rückgewinnungseinheit R zugeführt, während die übrigen 7,63 kg/h wie beschrieben in der Kühlzone als Kühlflüssigkeit versprüht wurden.

20

Die Stromstärke des in der Absorptionszone I gewaschenen und in die Kondensationszone I (in den zweiten Abschnitt der Trennkolonne K von unten) strömenden Gasstroms, war 3,32 kg/h. Seine Temperatur betrug 85,1°C und sein Druck war 1,34 bar.

25 Die Gehalte dieses Gasstroms waren, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

62,01	Gew.-%	N ₂ ,
1,97	Gew.-%	O ₂ ,
10,48	Gew.-%	H ₂ O,
30 1,74	Gew.-%	CO ₂ ,
515	Gew.ppm	Acrolein,
21,47	Gew.-%	Acrylsäure,
0,38	Gew.-%	Essigsäure,
42	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
35 < 1	Gew.ppm	MSA und MAS, gerechnet als MSA,
79	Gew.ppm	Benzaldehyd,
0,56	Gew.-%	Propan,
0,56	Gew.-%	CO,
0,28	Gew.-%	Formaldehyd,
40 540	Gew.ppm	Ameisensäure,
60	Gew.ppm	Propionsäure,
< 1	Gew.ppm	MEHQ,

< 1	Gew.ppm	Benzoessäure,
< 1	Gew.ppm	PSA und PAS, gerechnet als PSA, und
0,143	Gew.-%	Propen.

- 5 Über den Auslauf des von unten ersten Kaminbodens wurden 16,81 kg/h an Kondensat I aus der Kondensationszone I herausgeführt, das eine Temperatur von 55°C aufwies.

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat I folgende Gehalte auf:

10	31,16	Gew.-%	Wasser,
	180	Gew.ppm	Acrolein,
	65,75	Gew.-%	Acrylsäure,
	1,10	Gew.-%	Essigsäure,
	120	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
15	230	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	-		MSA und MAS,
	1,51	Gew.-%	Methylenglykol,
	0,17	Gew.-%	Ameisensäure,
	179	Gew.ppm	Propionsäure,
20	-		Benzoessäure,
	-		PSA und PAS, und
	160	Gew.ppm	MEHQ.

- 25 Diesem Strom an aus der Trennkolonne K herausgeführtem Kondensat I wurde ein Strom von 0,12 kg/h einer Lösung von MEHQ in Wasser zugesetzt, der eine Temperatur von 25°C aufwies. Der Gehalt der wässrigen Lösung an MEHQ war dabei so bemessen, dass der resultierende Gesamtstrom von polymerisationsinhibiertem Kondensat I 169 Gew.ppm MEHQ aufwies (bezogen auf sein Gesamtgewicht).

30

Der Gesamtstrom an polymerisationsinhibiertem Kondensat I wurde wie im Beispiel 1 einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 3 min.

- 35 Der aus ihm herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom an polymerisationsinhibiertem Kondensat I wies eine Temperatur von 35°C auf. 0,59 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten ersten Kolonnenzwischenstücks als Absorptionsmittel I dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone I zugeführt. 15,96 kg/h dieses Gesamtstroms wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten zweiten Kolonnenzwischenstücks als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone I rückgeführt. 0,38 kg/h dieses Gesamtstroms wurden als wässriges Zwischenprodukt I von der Trennkolonne K weggeführt.
- 40

Das in der Kondensationszone I gasförmig verbleibende Restgasgemisch I wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf:

5	83,45	Gew.-%	N ₂ ,
	2,65	Gew.-%	O ₂ ,
	6,34	Gew.-%	H ₂ O,
	2,33	Gew.-%	CO ₂ ,
	619	Gew.ppm	Acrolein,
10	3,17	Gew.-%	Acrylsäure,
	788	Gew.ppm	Essigsäure,
	10	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	-		MSA und MAS,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
15	0,75	Gew.-%	Propan,
	0,76	Gew.-%	CO,
	129	Gew.ppm	Formaldehyd,
	70	Gew.ppm	Ameisensäure,
	10	Gew.ppm	Propionsäure,
20	-		Benzoessäure,
	-		PSA und PAS, und
	0,19	Gew.-%	Propen.

Der aus der Kondensationszone I in den dritten Abschnitt von unten (in die Absorptionszone II) strömende Strom an Restgasgemisch I hatte eine Temperatur von 55°C und eine Stromstärke von 2,46 kg/h. Sein Druck lag bei 1,325 bar.

Über den Auslauf des von unten zweiten Kaminbodens wurden 2,69 kg/h an Absorbat II aus der Absorptionszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 50°C aufwies.

30

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Absorbat II folgende Gehalte auf:

	75,57	Gew.-%	Wasser,
	100	Gew.ppm	Acrolein,
35	20	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	30	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,11	Gew.-%	Methylenglykol,
	60	Gew.ppm	MEHQ, und
40	17,85	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Absorbat II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5	283	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,23	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
	2,45	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
10	-		Benzoessäure
	-		MSA und MAS,
	-		PSA und PAS, und
	103,7	mol-%	Na+.

- 15 Diesem Strom an aus der Absorptionszone II herausgeführten Absorbat II wurde ein Strom (0,11 kg/h; Temperatur = 20°C) einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von NaOH (Reinheit des NaOH > 99,9 Gew.-%) sowie ein Strom (0,23 kg/h; Temperatur = 20°C) einer wässrigen Inhibierlösung von MEHQ in Wasser zugeführt. Der MEHQ-Gehalt der wässrigen Inhibierlösung war dabei so bemessen, dass das aus der Absorptionszone II herausgeführte Absorbat II einen
- 20 MEHQ-Gehalt, bezogen auf sein Gesamtgewicht, von 60 Gew.ppm aufwies.

- Dieser polymerisationsinhibierte Gesamtstrom wurde wie im Beispiel 1 einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 10 min. Der aus ihm herausgeführte abgekühlte Gesamtstrom wies eine Temperatur von 40°C auf. 0,49 kg/h dieses abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden als wässriges Zwischenprodukt II von der Trennkolonne K weggeführt.
- 25

- 30 Die anderen 2,54 kg/h des abgekühlten polymerisationsinhibierten Gesamtstroms wurden mit 0,04 kg/h an wässrigem Kondensat II zusammengeführt, das über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens aus der Kondensationszone II herausgeführt und in einem indirekten Wärmeaustauscher auf 30°C abgekühlt worden war.

- 35 Der dabei resultierende Gesamtstrom wurde über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks als Gemisch aus Absorptionsmittel II und als Kühlflüssigkeit im Kreis geführtem Kondensat II dem Kopf der obersten strukturierten Packung in der Absorptionszone II zugeführt.

- 40 Das wässrige Kondensat II wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

99,75	Gew.-%	Wasser,
-------	--------	---------

	110	Gew.ppm	Acrolein,
	0,015	Gew.-%	Acrylsäure,
	50	Gew.ppm	Essigsäure,
	20	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
5	10	Gew.ppm	Benzaldehyd, und
	0,032	Gew.-%	Methylenglykol.

Der aus der Absorptionszone II in den vierten Abschnitt von unten (in die Kondensationszone II) strömende Strom an Restgasgemisch II hatte eine Temperatur von 50°C, eine Stromstärke von 10 2,35 kg/h und wies einen Druck von 1,315 bar auf. Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Restgasgemisch II nachfolgende Gehalte auf:

	87,42	Gew.-%	N ₂ ,
	2,77	Gew.-%	O ₂ ,
15	5,44	Gew.-%	H ₂ O,
	2,42	Gew.-%	CO ₂ ,
	639	Gew.ppm	Acrolein,
	10	Gew.ppm	Acrylsäure,
	10	Gew.ppm	Benzaldehyd,
20	0,79	Gew.-%	Propan,
	0,79	Gew.-%	CO,
	6	Gew.ppm	Formaldehyd, und
	0,194	Gew.-%	Propen.

25 Das wässrige Zwischenprodukt II wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

	76,58	Gew.-%	Wasser,
	90	Gew.ppm	Acrolein,
30	20	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	30	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	995	Gew.ppm	Methylenglykol,
	60	Gew.ppm	MEHQ,
35	15,87	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Zwischenprodukt II enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

40	283	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,23	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base,

		gerechnet als Ameisensäure,
2,45	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
5	-	MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
123,9	mol-%	Na ⁺ .

Über den Auslauf des von unten dritten Kaminbodens wurden 3,18 kg/h an Kondensat II aus der Kondensationszone II herausgeführt, das eine Temperatur von 40°C aufwies. Dieser Strom an Kondensat II wurde wie im Beispiel 1 einem gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Zwischenraum wurde als Kühlflüssigkeit Wasser geführt. Der Rührbehälter fungierte als indirekter Wärmeaustauscher (als indirekter Wärmeübertrager). Die Verweilzeit in diesem Behälter lag bei 20 min. Der aus ihm herausgeführte Strom von 3,18 kg/h an abgekühltem Kondensat II wies eine Temperatur von 30°C auf. 0,04 kg/h dieses Stroms wurden der Zubereitung des wässrigen Absorptionsmittels II zugeführt. Die übrigen 3,14 kg/h wurden über den nach unten gerichteten Zulauf des von unten dritten Kolonnenzwischenstücks als Kühlflüssigkeit auf den Kopf der obersten strukturierten Packung in der Kondensationszone II rückgeführt.

20

Das in der Kondensationszone II gasförmig verbleibende Restgasgemisch III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, die folgenden Gehalte auf:

89,09	Gew.-%	N ₂ ,
25	2,83	Gew.-% O ₂ ,
3,64	Gew.-%	H ₂ O,
2,47	Gew.-%	CO ₂ ,
649	Gew.ppm	Acrolein,
-		Acrylsäure,
30	10	Gew.ppm Benzaldehyd,
0,806	Gew.-%	Propan,
0,806	Gew.-%	CO, und
0,2	Gew.-%	Propen.

35 Seine Temperatur betrug 40°C und sein Druck lag bei 1,305 bar. Seine Stromstärke war 2,31 kg/h.

Der Strom an Restgasgemisch III wurde durch einen indirekten Wärmeübertrager geführt, und beim Durchströmen desselben auf eine Temperatur von 55°C erwärmt. 1,12 kg/h des erwärmten Restgasgemischs III wurden der Verbrennung zugeführt. 1,19 kg/h des Restgasgemischs III

40

wurden als Kreisgas auf einen Druck von 2,135 bar verdichtet und in die Zubereitung des Reaktionsgaseingangsgemischs rückgeführt.

Der Strom an wässrigem Zwischenprodukt I (0,38 kg/h), der Strom (0,49 kg/h) an wässrigem Zwischenprodukt II und ein Strom von 0,15 kg/h der auch zur Zubereitung des wässrigen Absorptionsmittels II mitverwendeten 50 gew.-%igen wässrigen NaOH-Lösung ($T = 20^{\circ}\text{C}$) wurden durch einen statischen Mischer geführt und in selbigem zum wässrigen Zwischenprodukt III vermischt.

Die Stärke des aus dem statischen Mischer mit einer Temperatur von $31,5^{\circ}\text{C}$ kontinuierlich herausgeführten Stroms an wässrigem Zwischenprodukt III betrug 1,02 kg/h. Er wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

	59,67	Gew.-%	Wasser,
15	110	Gew.ppm	Acrolein,
	60	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
	100	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
20	31,89	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

sowie, bezogen auf die im wässrigen Zwischenprodukt III enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

25	284	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,25	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
30	1,87	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
35	71,57	mol-%	Na^+ .

Der Strom an wässrigem Zwischenprodukt III (1,02 kg/h) wurde, ohne zuvor einer CO_2 -Ausgasung unterworfen zu werden, dem zum Wärmeaustausch und zur O_2 -Eindüsung (in Form von Magerluft) zu verwendenden gerührten Behälter zugeführt, der mit einer Doppelwand ausgerüstet war. Im Doppelwandzwischenraum wurde als Wärmeträger Wasser geführt. Der zylindrische Rührbehälter fungierte einerseits als indirekter Wärmeaustauscher, um das wässrige Zwischenprodukt II als Vorbereitung auf die nachfolgende Aldehydextraktion auf 50°C zu er-

wärmen. Gleichzeitig war innerhalb des gerührten zylindrischen Behälters in Bodennähe ein Begasungsring eingebaut, über dessen Düsen Magerluft (mit N₂ verdünnte Luft; O₂-Gehalt = 5 Gew.-%) in das wässrige Zwischenprodukt III eingebläst wurde (0,01 kg/h, die eine Temperatur von 30°C aufwies). Diese Maßnahme erfolgte aus Gründen der Polymerisationsinhibierung (vorzugsweise bis zur Sättigung des Zwischenproduktes III mit Magerluft). Die mittlere Verweilzeit des wässrigen Zwischenproduktes III im Erwärmungs- und O₂-Eindüsenbehälter lag bei 15 min.

Die vom wässrigen Zwischenprodukt III nicht absorbierten Magerluftanteile wirkten in vernachlässigbarem Umfang strippend und wurden ihrer Entsorgung zugeführt.

Das auf 50°C erwärmte und polymerisationsinhibierte Zwischenprodukt III wurde dann über das erste Zulaufrohr der pulsierten Extraktionskolonne zugeführt. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels erfolgte über das zweite Zulaufrohr. Die Massendichte des wässrigen Zwischenproduktes III betrug bei 50°C 1141 kg/m³. Die Massendichte des organischen Extraktionsmittels betrug bei 50°C 1053 kg/m³. Der Druck in der Gasphase am zur Atmosphäre offenen Kopf der Extraktionskolonne betrug 1,01 bar. Die Zufuhr des wässrigen Zwischenproduktes III in die Extraktionskolonne erfolgte mit der Stromstärke von 1,02 kg/h. Die Zufuhr des organischen Extraktionsmittels in die Extraktionskolonne erfolgte mit einer Stromstärke von 0,66 kg/h und einer Zulauftemperatur von ebenfalls 50°C. Bei Inbetriebnahme der Extraktion war die Extraktionskolonne vollständig mit wässrigem Zwischenprodukt III gefüllt. Anschließend wurden Extraktionsgut und Extraktionsmittel wie beschrieben kontinuierlich zugeführt. Das organische Extraktionsmittel bildete die disperse Phase und das wässrige Zwischenprodukt III bildete die zusammenhängende Phase. Als organisches Extraktionsmittel wurde Diphyl verwendet, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt.

Im Phasentrennabschnitt schwamm das spezifisch leichtere organische Extrakt III auf und wurde mit einer Stromstärke von 0,665 kg/h kontinuierlich aus der Extraktionskolonne herausgeführt. Dem Sumpfraum der Extraktionskolonne wurden kontinuierlich 1,015 kg/h an wässrigem Raffinat II als wässrige Zielproduktlösung entnommen. Die Temperatur des wässrigen Raffinats III und des organischen Extrakts III betrug 50°C.

Das wässrige Raffinat III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

35	59,93	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	-		2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
	0,080	Gew.-%	Diphyl,
40	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
	31,54	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet

als Acrylsäure,

sowie bezogen auf die im wässrigen Raffinat III enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

5

	286	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
	0,24	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
10	1,88	Gew.-%	Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
	-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
	-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
	-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen,
15	72,8	mol-%	Na ⁺ , und
	< 0,02	mol-%	Gesamtmenge an Carbonat- und Hydrogencarbonatanionen.

Das organische Extrakt III wies, bezogen auf sein Gesamtgewicht, folgende Gehalte auf:

20	0,105	Gew.-%	Wasser,
	0,016	Gew.-%	Acrolein,
	0,84	Gew.-%	Acrylsäure,
	90	Gew.ppm	Essigsäure,
	80	Gew.ppm	2-Furaldehyd,
25	0,015	Gew.-%	Benzaldehyd,
	98,84	Gew.-%	Diphenyl,
	20	Gew.ppm	Methylenglykol,
	60	Gew.ppm	Ameisensäure,
	-		Propionsäure,
30	-		Benzoessäure,
	-		MSA und MAS,
	-		PSA und PAS, und
	70	Gew.ppm	MEHQ.

- 35 Aus dem wässrigen Raffinat III heraus wurde, in der Regel nachdem in selbigem noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiatoren, unmittelbar die angestrebte radikalische Folgepolymerisation durchgeführt. Im Einzelnen wurde dabei wie in den zitierten Schriften des
- 40 Standes der Technik verfahren.

Zur Rückgewinnung des im organischen Extrakt III enthaltenen organischen Extraktionsmittels wurde selbiges der einen Verstärkungsabschnitt und einen Abtriebsabschnitt aufweisenden Rektifikationskolonne zugeführt. Vorab der Zufuhr des Extraktes III in die Rektifikationskolonne wurde selbiges durch einen indirekten Wärmeaustauscher geführt, um seine Temperatur auf den Zufuhrwert von 179,2°C zu erhöhen.

Der Kopfdruck der Rektifikationskolonne war auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 155 mbar.

- 10 Aus dem Sumpfraum wurden mit einer Förderpumpe kontinuierlich 17,02 kg/h an eine Reinheit von $\geq 99,99$ Gew.-% aufweisendem Diphyl herausgeführt, das 70 Gew.ppm MEHQ gelöst enthielt. Die Temperatur der Sumpfflüssigkeit war 185,5°C.

- 15 0,66 kg/h dieses Entnahmestroms wurden einem doppelwandig ausgeführten Rührbehälter zugeführt. Im Doppelwandzwischenraum wurde temperiertes Wasser geführt. Zusätzlich konnten in diesen Rührbehälter hinein Verluste an Diphyl durch Zufuhr von frischem Diphyl ergänzt werden. Die Temperatur im Rührbehälter wurde auf 50°C gehalten. Das Innenvolumen des Rührbehälters war 5 l. Aus diesem Rührbehälter heraus wurde das organische Extraktionsmittel entnommen und der pulsierten Extraktionskolonne zugeführt.

- 20 Die verbliebenen 16,36 kg/h des Entnahmestroms wurden mittels derselben Förderpumpe über einen Sambah-Verdampfer aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Wärmeträger war Wärmeträgeröl.

- 25 Das aus dem Sambah-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase ($T = 185,5^\circ\text{C}$) wurde oberhalb des Flüssigstandes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückgeführt.

- 30 Die Temperatur am Kolonnenkopf betrug 69,9°C. Der die Rektifikationskolonne mit dieser Temperatur verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlschlange. Die im Kondensator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 30°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe) abgezogen. Der gebildete Kondensatstrom wurde in zwei Teilströme aufgeteilt. 0,70 kg/h wurden
- 35 mit einer Temperatur von 30°C als Rücklaufflüssigkeit auf den obersten Glockenboden der Rektifikationskolonne rückgeführt. Der Reststrom des Kondensats wurde wie in Beispiel 1 über einen Pufferbehälter als Aldehydauslass getaktet ausgelassen.

- 40 Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies das Kondensat folgende Gehalte auf:

9,97 Gew.-% H_2O ,

	0,83	Gew.-%	Acrolein,
	84,98	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,90	Gew.-%	Essigsäure,
	0,80	Gew.-%	2-Furaldehyd,
5	1,55	Gew.-%	Benzaldehyd,
	0,25	Gew.-%	Methylenglykol,
	0,54	Gew.-%	Ameisensäure, und
	0,01	Gew.-%	Propionsäure.

10

Im Fall von Folgeverwendungen der wässrigen Zielproduktlösung, für die sich der Diphylgehalt der wässrigen Zielproduktlösung als zu hoch erwies, wurde wie folgt verfahren.

15

Das eine Temperatur von 50°C aufweisende wässrige Raffinat III wurde zum Zweck der rektifikativen Abtrennung des darin noch enthaltenen Diphyls der Rektifikationskolonne zugeführt, die nur einen Abtriebsteil aufwies. Die Temperatur der Außenwand des Sumpfraums wurde auf 63,5°C gehalten.

20

Die vier auf den Sumpfraum aufgesetzten Abschnitte wurden von außen wieder auf die jeweilige Innentemperatur schutzbeheizt.

25

Der Kopfdruck der Abtriebskolonne war mittels einer Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe) auf 100 mbar eingestellt. Der Dampfdruck im Kolonnensumpf betrug 195 mbar. Die Zufuhr des wässrigen Raffinats III (1,015 kg/h) erfolgte mit seiner Temperatur von 50°C auf den obersten Glockenboden. Der die Abtriebskolonne mit einer Temperatur von 47,5°C verlassende Dampfstrom wurde durch einen als indirekter Wärmeübertrager ausgeführten Kondensator geführt. Als Kühlelement enthielt selbiger eine von Kaltwasser durchströmte Kühlschlange. Die im Kondensator nicht kondensierenden Bestandteile wurden als eine Temperatur von 25°C aufweisender Gasstrom über die Vakuumpumpe abgezogen.

30

Der gebildete Kondensatstrom wurde mit einer Temperatur von 25°C dem auf 25°C temperierten Phasenscheider zugeführt. Der Kondensatstrom strömte im Phasenscheider von links nach rechts und trennte sich dabei in eine organische Phase und in eine wässrige Phase auf. Die wässrige Phase (0,77 kg/h; T= 25°C; Massendichte = 998,7 kg/m³) wurde auf den obersten Boden der Abtriebskolonne rückgeführt. Die organische Phase wurde verbrannt.

35

40

Aus dem Sumpfraum wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 9,46 kg/h Sumpfflüssigkeit herausgeführt, deren Temperatur 63,5°C betrug. 8,44 kg/h dieses Stroms wurden über den Sambay-Verdampfer aus Edelstahl im Kreis gefördert, was den für die Rektifikation erforderlichen Energieeintrag gewährleistete. Als Wärmeträger wurde Wärmeträgeröl verwendet. Das aus dem Sambay-Verdampfer austretende Gemisch aus Dampf- und Flüssigphase (T= 64,2°C) wurde oberhalb des Flüssig(keits)standes in den Sumpfraum der Rektifikationskolonne rückge-

führt. Aus Gründen der Polymerisationsinhibierung wurden in den Sumpf der Abtriebskolonne kontinuierlich 0,01 kg/h Magerluft (O_2 -Gehalt = 5 Gew.-%) geführt (deren Temperatur betrug 30°C).

- 5 Die verbliebenen 1,02 kg/h des aus dem Sumpfraum kontinuierlich herausgeführten Stroms an Sumpfflüssigkeit bildeten im Wesentlichen an Diphyll freien „ready mix“, der, in der Regel nach-
- 10 dem in ihm noch gelöster molekularer Sauerstoff durch molekularen Stickstoff verdrängt worden ist, nach wahlweisem Zusatz von Stoffen wie Comonomeren (wahlweise auch Reinacrylsäure (glacial acrylic acid (GAA)), Innenvernetzer und Polymerisationsinitiator, der angestrebten radi-

- 15 Alternativ wurde der „ready mix“ beim Durchströmen eines indirekten Wärmeaustauschers auf 25°C abgekühlt und einem auf diese Temperatur temperierten Vorratsbehälter zugeführt, in welchem er mit Magerluft überschichtet bevorratet wurde (aufgrund des steten Verbrauchs an molekularem Sauerstoff erfolgte die Überschichtung anwendungstechnisch zweckmäßig als stetig strömender Magerluftstrom (0,01 kg/h; O_2 -Gehalt = 5 Gew.-%)).

Bezogen auf sein Gesamtgewicht wies der „ready mix“ nachfolgende Gehalte auf:

20	59,88	Gew.-%	Wasser,
	-		Acrolein,
	-		2-Furaldehyd,
	-		Benzaldehyd,
25	10	Gew.ppm	Diphyll,
	0,61	Gew.-%	Methylenglykol,
	70	Gew.ppm	MEHQ,
	31,68	Gew.-%	Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

30

sowie bezogen auf die in der wässrigen Zielproduktlösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,

285	Gew.ppm	Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure,
0,24	Gew.-%	Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure,
5	1,88	Gew.-% Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure,
-		Benzoessäure und deren konjugierte Base,
-		MSA und MAS sowie deren konjugierte Basen,
-		PSA und PAS sowie deren konjugierte Basen, und
10	72,90	mol-% Na+.

Durch den im Sumpf der Abtriebskolonne erzeugten Wasserdampf wurde das wässrige Raffinat III vom verwendeten Extraktionsmittel im Wesentlichen freigestrippt.

- 15 Aus dem Sumpf der Trennkolonne K wurden mittels einer Förderpumpe kontinuierlich 7,66 kg/h an Sumpfflüssigkeit herausgefördert, die eine Temperatur von 100,2°C aufwies. 7,63 kg/h davon wurden mit der Pumpe gefördert als Kühlflüssigkeit im im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler zum Zweck der Direktkühlung des Produktgasgemischs aus der Partialoxidentszone versprüht.

20

Die verbliebenen 0,03 kg/h wurden zur Rückgewinnung von darin als Monomeres und als Michael-Addukt enthaltener Acrylsäure der Rückgewinnungseinheit R zugeführt.

- 25 Die Rückgewinnungseinheit R war der an Einbauten freier zylindrischer Behälter aus druckfestem Glas, dessen Innendurchmesser 60,3 mm und dessen Höhe 350 mm betrug. Von Außen wurde der Behälter mittels eines aufgewickelten elektrischen Heizbandes beheizt. Die Temperatur seines flüssigen Inhaltes wurde bei 181,5°C gehalten. Der Innendruck der Dampfphase war 1,5 bar. Mit der Ringkolbenpumpe Blackmere C8 wurden dem Rückgewinnungsbehälter R kontinuierlich 0,25 kg/h seines flüssigen Inhaltes durch ein thermisch isoliertes Rohr entnommen und oberhalb der Entnahmestelle in die im Rückgewinnungsbehälter R befindliche Flüssigphase hinein wieder in den Rückgewinnungsbehälter R rückgeführt (auf diese Weise wurde der Inhalt des Rückgewinnungsbehälters R in Bewegung gehalten, wodurch eine ausreichende Durchmischung sowie ein befriedigender Stoffübergang gewährleistet waren). Am oberen Ende des zylindrischen Behälters saß als Spritzschutz die kurze mit Raschigringen gefüllte Kolonne
- 30 auf. Alle 12 Stunden wurden über ein Ventil vom Typ Contiflow-TRF-HM der Fa. AZ-Amaturen 120 g an bei der Rückgewinnung verbleibendem hochsiedendem Rückstand ausgeschleust. Er bildete den Auslass für die unerwünschten Bestandteile MSA und MAS, PSA und PAS sowie Benzoessäure. Die im Rückgewinnungsbehälter R entstandene Gasphase wurde ohne Ausbildung von Rücklaufflüssigkeit als Leichtsiederstrom in einer Stromstärke von 0,02 kg/h und mit
- 35 einer Temperatur von 181,5°C gemeinsam mit dem Produktgasgemisch aus der Partialoxidentszone in die beschriebene Kühlzone (in den beschriebenen Sprühkühler für das Produktgasgemisch) geführt.
- 40

Der aus dem Rückgewinnungsbehälter R abgeführte Leichtsiederstrom wies folgende Gehalte auf (bezogen auf sein Gesamtgewicht):

5	5,44	Gew.-%	Wasser,
	60	Gew.ppm	CO ₂ ,
	60	Gew.ppm	Acrolein,
	82,25	Gew.-%	Acrylsäure,
	0,54	Gew.-%	Essigsäure,
10	0,037	Gew.-%	2-Furaldehyd,
	8,43	Gew.-%	MSA und MAS, gerechnet als MSA,
	979	Gew.ppm	Benzaldehyd,
	70	Gew.ppm	Propan,
	1,87	Gew.-%	Formaldehyd,
15	0,091	Gew.-%	Ameisensäure,
	0,024	Gew.-%	Propionsäure,
	0,44	Gew.-%	Benzoessäure,
	0,32	Gew.-%	PSA und PAS, gerechnet als PSA,
	20	Gew.ppm	Propen, und
20	0,19	Gew.-%	MEHQ.

Die U.S. Provisional Patent Application No. 61/492822, eingereicht am 03. Juni 2011 ist in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis eingefügt.

25

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.

30

Patentansprüche

1. Wässrige Lösung, enthaltend Acrylsäure und deren konjugierte Base in einer Gesamtmenge, gerechnet als Acrylsäure, von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, sowie, bezogen auf die in der wässrigen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Acrylsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Acrylsäure,
- 5
- | | |
|----------------|---|
| ≥ 50 Gew.ppm | Gesamtmenge an Propionsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Propionsäure, |
| ≥ 200 Gew.ppm | Gesamtmenge an Ameisensäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Ameisensäure, |
| ≥ 3000 Gew.ppm | Gesamtmenge an Essigsäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Essigsäure, |
| ≤ 10 Gew.ppm | Gesamtmenge an Benzoesäure und deren konjugierter Base, gerechnet als Benzoesäure, |
| ≤ 10 Gew.ppm | Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Maleinsäure, |
| ≤ 10 Gew.ppm | Gesamtmenge an Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und deren konjugierte Basen, gerechnet als Phthalsäure, |
| ≤ 50 Gew.ppm | Acrolein, |
| ≤ 50 Gew.ppm | Benzaldehyd, |
| ≤ 50 Gew.ppm | 2-Furaldehyd, und |
- wenigstens 20 mol-% wenigstens eines Alkalimetallkations.
- 10
2. Verfahren zur Herstellung einer Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung, das die nachfolgenden Verfahrensmaßnahmen umfasst:
- 15
- wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure wird als Bestandteil eines die wenigstens eine C₃-Vorläuferverbindung der Acrylsäure, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Reaktionsgaseingangsgemischs durch eine Partialoxidaionszone hindurchgeführt und in selbiger durch eine heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren mit dem molekularen Sauerstoff unter Erhalt eines CO₂, Wasser, das Zielprodukt Acrylsäure, die Nebenbestandteile Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Acrolein, Benzaldehyd, 2-Furaldehyd, Phthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure sowie wenigstens ein von CO₂ und Wasser verschiedenes inertes Verdünnungsgas enthaltenden Produktgasgemischs zu Acrylsäure partialoxidiert,

20

25

 - das aus der Partialoxidaionszone herausgeführte Produktgasgemisch, wahlweise nachdem seine Temperatur in einer Kühlzone durch direkte und/oder indirekte Kühlung verringert worden ist, wird durch eine Absorptionszone I hindurchgeführt, in der

im Gleich- oder im Gegenstrom zum Produktgasgemisch ein Absorptionsmittel I geführt wird, das auf dem Weg des Produktgasgemischs durch die Absorptionszone I unter Ausbildung eines Absorbats I die Nebenbestandteile Benzoessäure, Phthalsäure und/oder deren Anhydrid sowie Maleinsäure und/oder deren Anhydrid aus dem Produktgasgemisch durch Absorption herauswäscht,

5

10

15

20

25

30

35

40

- das Absorbat I wird aus der Absorptionszone I ausgelassen und das aus der Absorptionszone I herausgeführte gewaschene Produktgasgemisch wird durch eine Kondensationszone I hindurchgeführt und auf dem Weg des gewaschenen Produktgasgemischs durch die Kondensationszone I aus dem gewaschenen Produktgasgemisch durch direkte und/oder indirekte Kühlung desselben eine wässrige Acrylsäurelösung, die auch von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd gelöst enthält, als Kondensat I mit der Maßgabe auskondensiert, dass ein CO₂ und Wasser enthaltendes Restgasgemisch I verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas sowie Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd als Nebenbestandteile noch wenigstens 10% der im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäuremenge enthält,
- wenigstens eine Teilmenge an Kondensat I wird als Absorptionsmittel I in die Absorptionszone I geführt und eine dabei wahlweise verbleibende Restmenge an Kondensat I wird als wässriges Zwischenprodukt I aus der Kondensationszone I herausgeführt,
- das aus der Kondensationszone I herausgeführte Restgasgemisch I wird durch eine Absorptionszone II hindurchgeführt, in der im Gleich- oder im Gegenstrom zum Restgasgemisch I als Absorptionsmittel II eine wässrige Alkalibase geführt wird, die auf dem Weg des Restgasgemischs I durch die Absorptionszone II unter Bildung einer wässrigen Alkaliacrylatlösung als Absorbat II neben Acrylsäure auch CO₂ sowie von den Nebenbestandteilen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd aus dem Restgasgemisch I durch Absorption herauswäscht, wobei ein Restgasgemisch II verbleibt, das neben dem wenigstens einen von CO₂ und Wasser verschiedenen inerten Verdünnungsgas und einer Restmenge an Acrylsäure auch Wasser enthält,
- das Restgasgemisch II wird aus der Absorptionszone II herausgeführt und das Absorbat II wird der Absorptionszone II als wässriges Zwischenprodukt II entnommen,
- wird aus der Kondensationszone I kein wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raf-

finat II wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt,

- 5 - wird aus der Kondensationszone I wässriges Zwischenprodukt I herausgeführt, werden aus dem wässrigen Zwischenprodukt II die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat II vom gebildeten organischen Extrakt II abgetrennt sowie aus dem wässrigen Zwischenprodukt I die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen und das dabei verbleibende wässrige Raffinat I vom gebildeten organischen Extrakt I abgetrennt, und das wässrige Raffinat II und das wässrige Raffinat I werden zur die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltenden wässrigen Zielproduktlösung vereinigt, aus der wahlweise CO₂ ausgegast wird,

15 oder

- 20 - das wässrige Zwischenprodukt II und das wässrige Zwischenprodukt I werden zu einem wässrigen Zwischenprodukt III vereinigt und aus dem wässrigen Zwischenprodukt III, aus dem zuvor wahlweise CO₂ ausgegast wird, werden die darin enthaltenen Nebenbestandteile Acrolein, Benzaldehyd und 2-Furaldehyd durch Extraktion mit einem organischen Extraktionsmittel in selbiges aufgenommen, und das dabei verbleibende wässrige Raffinat III wird als die Acrylsäure und deren konjugierte Base enthaltende wässrige Zielproduktlösung vom gebildeten organischen Extrakt III abgetrennt.

25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das vom jeweiligen organischen Extrakt abgetrennte wässrige Raffinat organisches Extraktionsmittel gelöst enthält und das gelöst enthaltene organische Extraktionsmittel vom wässrigen Raffinat extraktiv, adsorptiv und/oder rektifikativ abgetrennt wird.

30 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließt, das aus der wässrigen Zielproduktlösung, wahlweise nachdem zuvor in selbiger noch enthaltenes organisches Extraktionsmittel abgetrennt wurde, heraus erfolgt.

35 5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließt, bei dem in der wässrigen Zielproduktlösung, wahlweise nachdem aus selbiger in ihr enthaltenes organisches Extraktionsmittel abgetrennt wurde, enthaltene Acrylsäure und deren konjugierte Base, sowie wahlweise von Acrylsäure und deren konjugierter Base verschiedene, wenigstens einfach ethylenisch ungesättigte, Verbindungen in Polymerisat einpolymerisiert werden.

40

- 5
6. Wässrige Lösung nach Anspruch 1, die nach einem Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3 erhältlich ist.
 7. Verwendung von wässrigen Lösungen gemäß Anspruch 1 oder 6 zur Herstellung von durch radikalische Initiierung erzeugten Polymerisaten.
 8. Verfahren der radikalischen Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer wässrigen Lösung gemäß Anspruch 1 oder 6 heraus erfolgt.