



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 57/075 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 51/50 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2007143450/04, 26.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.04.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.04.2005 DE 102005019911.9
27.04.2005 US 60/675,087

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2009 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 10.10.2011 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6540881 A, 01.04.2003. US 4987252 A,
22.01.1991. US 4358347 A, 09.11.1982. US
3957880 A, 18.05.1976. US 5356460 A,
18.10.1994. US 5959142 A, 28.09.1999. US
4618709 A, 21.10.1986. US 4413147 A,
01.11.1983. US 4535188 A, 13.08.1985. US
3893895 A, 08.07.1975. US 2002134660 A1,
26.09.2002. US 2001004960 A, 28.06.2001. SU
1190985 A3, 15.05.1980. WO (см. прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.11.2007(86) Заявка РСТ:
EP 2006/061843 (26.04.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/114428 (02.11.2006)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, В.П. Квашнину

(72) Автор(ы):

ЛИПОВСКИ Гунтер (DE),
МЮЛЛЕР-ЭНГЕЛЬ Клаус Йоахим (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(54) СПОСОБ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАЩЕЙ АКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ И/ИЛИ МЕТАКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ ЖИДКОСТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу для снижения склонности акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты к полимеризации при ректификационном разделении жидкости II, содержание акриловой кислоты и/или

метакриловой кислоты в которой, в пересчете на общую массу жидкости II, составляет по меньшей мере 10% масс., которая наряду с метакриловой кислотой и/или акриловой кислотой содержит как акролеин и/или метакролеин, так и ацетон в общем количестве не более 5% масс. в пересчете на количество

содержащейся в жидкости II акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, при условии, что жидкость II была сформирована без добавления акролеина или метакролеина в виде чистого вещества другой содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкости I, причем используют жидкость II, в которой массовое отношение содержащегося в ней акролеина к

содержащемуся в ней ацетону отличается от 3,5, жидкость II вводят в ректификационную колонну при условии, что она содержит по меньшей мере 10% масс., имеющего ингибирующее действие на полимеризацию акриловой и/или метакриловой кислоты ацетона в пересчете на содержащиеся в жидкости II акролеин и метакролеин. 7 з.п. ф-лы, 3 табл.

(56) (продолжение):

2005035478 A, 21.04.2005. US 4113574 A, 12.09.1978. US 2002002253 A, 03.01.2002. US 2003208093 A1, 06.11.2003. US 2004225151 A1, 11.11.2004.

R U 2 4 3 0 9 0 7 C 2

R U 2 4 3 0 9 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 57/075 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 51/50 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2007143450/04, 26.04.2006**

(24) Effective date for property rights:
26.04.2006

Priority:

(30) Priority:
27.04.2005 DE 102005019911.9
27.04.2005 US 60/675,087

(43) Application published: **10.06.2009 Bull. 16**

(45) Date of publication: **10.10.2011 Bull. 28**

(85) Commencement of national phase: **27.11.2007**

(86) PCT application:
EP 2006/061843 (26.04.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/114428 (02.11.2006)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, V.P. Kvashninu

(72) Inventor(s):

LIPOVSKI Gunter (DE),
MJuLLER-EhNGEL' Klaus Joakhim (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF AKTsiENGEZEL'ShAFT (DE)

(54) METHOD FOR FRACTIONAL SEPARATION OF LIQUID CONTAINING ACRYLIC ACID AND/OR METHACRYLIC ACID

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: content of acrylic acid or methacrylic acid in the liquid per total weight of liquid II is at least 10 wt %, where, along with methacrylic acid and/or acrylic acid, said liquid also contains acrolin and/or methacrolein, as well as acetone in total amount of not more than 5 wt % per total content of acrylic acid and/or methacrylic acid in liquid II, provided that liquid II was produced without adding acrolin or methacrolein in form of a pure substance of another liquid I

containing acrylic acid and/or methacrylic acid, wherein liquid II, in which the weight ratio of acrolin to acetone contained therein is not equal to 3.5, liquid II is fed into the fractionation column provided that it contains at least 10 wt % acetone which inhibits polymerisation of acrylic and/or methacrylic acid, in terms of acrolin and methacrolein contained in liquid II.

EFFECT: less susceptibility of acrylic acid or methacrylic acid to polymerisation during fractional separation of liquid II.

8 cl, 3 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к способу ректификационного разделения жидкости II, содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в которой в пересчете на общую массу жидкости II составляет по меньшей мере 10% масс. и которая наряду с акриловой кислотой и/или метакриловой кислотой содержит как акролеин и/или метакролеин, так и ацетон в общем количестве не более 5% масс. в пересчете на количество содержащейся в жидкости II акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, при условии, что массовое отношение содержащегося в жидкости II акролеина к содержащемуся в ней ацетону отличается от 3,5, и жидкость II сформирована без добавления акролеина или метакролеина в виде чистого вещества другой содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкости I.

Акриловая кислота и метакриловая кислота как таковые или в виде соответствующих сложных эфиров находят применение прежде всего для синтеза полимеров, используемых в самых различных сферах, например в качестве клеев, суперабсорбирующих воду материалов, и обладают повышенной склонностью к полимеризации прежде всего в жидкой фазе. Надежное хранение содержащих акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкостей даже при низких температурах возможно лишь при добавлении ингибиторов полимеризации.

Акриловая кислота и метакриловая кислота могут быть синтезированы, в частности, частичным гетерогенно катализируемым парофазным окислением соответствующих исходных соединений, таких как алканы, алканола, алкены и/или алкенали с тремя, соответственно четырьмя атомами углерода (или их смесей). Акриловая кислота предпочтительно может быть получена частичным гетерогенно катализируемым парофазным окислением пропана, пропилена и/или акролеина. Метакриловая кислота предпочтительно может быть получена частичным гетерогенно катализируемым парофазным окислением трет-бутанола, изобутилена, изобутана, изомаляного альдегида и/или метакролеина. Однако в качестве исходных соединений можно использовать также такие вещества, из которых собственно исходное соединение с 3-4 атомами углерода образуется лишь в виде промежуточного продукта частичного гетерогенно катализируемого парофазного окисления. Для примера следует упомянуть простой метиловый эфир трет-бутанола.

При этом указанные исходные газы, как правило, разбавляют инертными газами, такими как азот, диоксид углерода, другие насыщенные углеводороды, монооксид углерода, благородные газы (ксенон, аргон и тому подобное) и/или водяной пар, в смеси с кислородом при повышенных температурах (обычно составляющих от 200 до 400°C, соответственно до 450°C), а также при необходимости при повышенном давлении пропускают через катализаторы на основе смешанных оксидов, предпочтительно содержащие переходные металлы (например, молибден, железо и висмут, молибден и ванадий или молибден и фосфор), и осуществляют окислительное превращение в акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту (смотри, например, немецкие и европейские заявки на патент DE-A 4405059, EP-A 253409, EP-A 092097, DE-A 4431949, EP-A 990636, EP-A 1106598, EP-A 1192987, EP-A 529853, DE-A 19855913 и DE-A 10101695, а также цитированный в указанных документах уровень техники).

Синтез акриловой кислоты из исходных соединений с тремя атомами углерода, как правило, осуществляют независимо от синтеза метакриловой кислоты из исходных соединений с четырьмя атомами углерода. В случае частичного парофазного каталитического окисления смеси исходных соединений как с тремя, так и с четырьмя атомами углерода можно получить смесь акриловой и метакриловой кислот.

Однако в связи с протеканием в ходе гетерогенно катализируемого частичного

парофазного окисления многочисленных параллельных и последовательных реакций, а также в связи с совместным использованием инертных разбавляющих газов и, как правило, присутствием в сырых алканах, алканолах, алкенах и/или алкеналях примесей (смотри, например, немецкую заявку на патент DE-A 10245585 и
5 международные заявки WO 01/96279 и WO 03/01180 (например, применение пропилена в виде полимера или химиката)) в процессе гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления получают не только акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту, но и смесь реакционных газов, которая наряду с акриловой кислотой и/или
10 метакриловой кислотой и инертными разбавляющими газами содержит побочные продукты, из которой целевая акриловая кислота и/или метакриловая кислота подлежат выделению.

Выделение акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты из смеси реакционных газов гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления обычно
15 осуществляют после переведения акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в жидкую фазу, предварительно осуществляемого на стадии основного выделения.

С этой целью смесь газообразных продуктов гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления можно подвергнуть, например, конденсации, которую можно осуществлять прямым и/или косвенным охлаждением указанной
20 смеси. Конденсацию обычно осуществляют в виде фракционирующей конденсации (смотри, например, немецкие заявки на патент DE-A 19924532, DE-A 19924533, DE-A 19740253, DE-A 19627647 и DE-A 10332758).

В другом варианте акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту можно
25 перевести в конденсированную фазу абсорбцией из смеси реакционных газов гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления, реализуемой с помощью пригодных абсорбентов (смотри, например, патент США US 2004/024826, немецкие и европейские заявки на патент DE-A 19606877, DE-A 19831645, EP-A 982288,
30 EP-A 982287, EP-A 792867, EP-A 784046, DE-A 10336386, DE-A 4308087, DE-A 2136396, EP-A 648732 (прежде всего пример осуществления), EP-A 1125912 и EP-A 1212280).

В качестве абсорбентов можно использовать, например, воду, водные растворы и органические растворители. При этом предпочтительными являются такие органические растворители, температура кипения которых в нормальных условиях
35 (при давлении 1 бар) превышает точку кипения акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты и которые предпочтительно являются гидрофобными продуктами, что позволяет в максимальной степени избежать одновременной абсорбции реакционной воды.

Пригодным органическим абсорбентом подобного типа является, например, смесь,
40 содержащая от 70 до 75% масс. дифенилового эфира и от 25 до 30% масс. дифенила, а также смеси, содержащие от 0,1% до 25% масс. о-диметилфталата и от 75 до 99,9% масс. смеси дифенилового эфира с дифенилом указанного выше состава (смотри, например, немецкие заявки на патент DE-A 4308087 и DE-A 2136396).

Очевидно, возможно также комбинированное использование абсорбции и
45 конденсации (смотри, например, европейскую заявку на патент EP-A 784046, а также немецкую заявку на патент DE-A 4436243).

В зависимости от конкретной задачи легкокипящие побочные компоненты могут
50 быть выделены из конденсата или абсорбата десорбцией и/или отпариванием газами, такими как азот или воздух. Акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту любой степени чистоты можно выделить затем из остающейся конденсированной фазы на последовательно соединенных ректификационных колоннах. Акриловую кислоту

и/или метакриловую кислоту, очевидно, можно выделить также непосредственной ректификацией абсорбата, соответственно конденсата. При переведении реакционных продуктов из газовой фазы в конденсированную фазу, осуществляемом таким образом, что последняя содержит сравнительно разбавленную акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту (например, в концентрации не более 30% масс., не более 20% масс. или не более 10% масс.), согласно уровню техники рекомендуется также до или после десорбции и/или отпаривания осуществлять концентрирование акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты экстракцией из непосредственно образующейся конденсированной фазы, предусматривающей использование пригодных экстрагентов (смотри, например, патент ГДР 54354 и европейскую заявку на патент EP-A 312191), и последующим ректификационным выделением акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты из экстракта.

В случае использования в качестве абсорбента водной фазы первая стадия ректификационного разделения может состоять также в том, что воду выделяют из конденсированной фазы с помощью азеотропного разделяющего агента (смотри, например, патент США US 2004/0242286, европейские заявки на патент EP-A 695736, EP-A 778255, EP-A 1041062 и EP-A 1070700).

Недостаток рассмотренных выше методов разделения состоит в том, что смесь газообразных продуктов гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления во многих случаях неизбежно содержит также остатки исходных альдегидов, используемых для получения акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, то есть остатки акролеина и метакролеина. Их присутствие обусловлено тем, что гетерогенно катализируемый парофазный окислительный синтез акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, в принципе, протекает через соответствующий исходный альдегид (смотри, например, японскую заявку на патент JP-A 7-10802).

Недостаток, обусловленный присутствием остаточных количеств исходных альдегидов, состоит в том, что, как известно, например, из немецкой заявки на патент DE-A 19539295, склонность как акриловой кислоты, так и метакриловой кислоты к полимеризации значительно возрастает в присутствии даже самых незначительных (исчисляемых в млн^{-1}) количеств соответствующих исходных альдегидов. Рассмотренные выше конденсированные фазы, содержащие акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту, как правило, обычно также содержат незначительные количества соответствующих исходных альдегидов (в зависимости от степени загрязнения используемого для частичного окисления исходного сырья в случае как акриловой кислоты, так и метакриловой кислоты могут содержаться оба исходных альдегида, то есть как акролеин, так и метакролеин), в связи с чем, в частности, при ректификационном разделении жидкостей, которые наряду с акриловой кислотой и/или метакриловой кислотой содержат акролеин и/или метакролеин, процесс разделения время от времени приходится прекращать из-за нежелательного образования полимера, что, прежде всего, относится к ректификации при повышенной тепловой нагрузке.

Согласно уровню техники в качестве контрмеры рекомендуется использовать такие условия гетерогенно катализируемого парофазного частичного окисления, а также осуществлять перевод акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты из газовой фазы в жидкую фазу и обработку последней перед последующим разделением ректификацией таким образом, чтобы в подлежащей переработке ректификацией жидкости, содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту, присутствовали максимально низкие количества акролеина и/или метакролеина, а

также максимально низкие количества других побочных альдегидов, например, таких как формальдегид, глиоксаль, ацетальдегид, пропионовый альдегид, н-масляный альдегид, изомаляный альдегид, фурфураль, бензальдегид и кротоновый альдегид (все они также способствуют нежелательно полимеризации акриловой и метакриловой кислот, однако наибольшее значение придают количеству и действию исходных альдегидов (в том числе и в силу их физических свойств)). В этом отношении к подлежащим выбору параметрам влияния относятся надлежащий выбор полиметаллических оксидных катализаторов, исходного сырья, реакционной температуры, степени превращения, степени разбавления исходной реакционной газовой смеси, абсорбента, условий абсорбции и так далее.

Однако любые из указанных выше мероприятий характеризуются соответствующими недостатками. Так, например, чистые исходные соединения, прежде всего, являются сравнительно дорогими продуктами.

Высокие степени превращения исходных альдегидов в целевую акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту обычно неизбежно сопровождаются повышением содержания продуктов полного сгорания до диоксида углерода и воды. Снижение содержания альдегида десорбцией и/или отпариванием легкокипящих продуктов обычно обуславливает потери акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты. Приготовление высокоэффективных полиметаллических оксидных катализаторов, как правило, является дорогостоящим мероприятием, и так далее.

В другом варианте уровня техники рекомендуется выполнять химическое связывание альдегидных побочных компонентов предварительной ректификационной обработкой посредством соединений, содержащих аминогруппу (смотри, например, европейские и немецкие заявки на патент EP-A 312191, DE-A 2207184, DE-A 19539295, EP-A 270999, DE-A 19634614 и другие).

Недостатком подобного метода является необходимость использования дополнительного вещества.

В европейской заявке на патент EP-A 1041062 впервые рассмотрена роль другого побочного компонента, который неизбежно совместно образуется как при парофазном каталитическом окислительном синтезе акриловой кислоты из исходных соединений с тремя атомами углерода (прежде всего из пропилена, акролеина и/или пропана), так и при парофазном каталитическом окислительном синтезе метакриловой кислоты из исходных соединений с четырьмя атомами углерода (прежде всего из изобутилена, метакролеина, трет-бутанола, изомаляного альдегида, изобутана и/или простого метилового эфира трет-бутанола). Подобным побочным компонентом является ацетон.

Согласно концепции заявки EP-A 1041062, а также соответствующим возражениям, постулируется эквивалентность ацетона исходным альдегидам, то есть акролеину и/или метакролеину. Речь при этом идет о том, что присутствие ацетона в конденсированной фазе аналогично присутствию в ней акролеина и/или метакролеина повышает склонность акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты к нежелательной радикальной полимеризации. При этом предполагают даже наличие соответствующего синергического совместного действия ацетона и исходных альдегидов.

Однако в заявке EP-A 1041062 отсутствуют убедительные экспериментальные подтверждения указанного постулата. Рекомендуется лишь в максимальной степени снижать общее количество ацетона и альдегидов с 2-4 атомами углерода (прежде всего акролеина и метакролеина) перед ректификационным разделением и удостовериться в

эффективности подобного совместного снижения.

В результате детальных собственных исследований неожиданно было обнаружено, что содержащийся в конденсированной фазе ацетон, прежде всего в присутствии исходных альдегидов, не только не усиливает склонность акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты к радикальной полимеризации. В рассматриваемом контексте ацетону скорее может быть даже присуще действие ингибитора полимеризации.

Таким образом, согласно настоящему изобретению найден улучшенный способ ректификационного разделения жидкости II, содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в которой в пересчете на общую массу жидкости II составляет по меньшей мере 10% масс., которая наряду с акриловой кислотой и/или метакриловой кислотой содержит как акролеин и/или метакролеин, так и ацетон в общем количестве не более 5% масс. в пересчете на количество содержащейся в жидкости II акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, при условии, что массовое отношение содержащегося в жидкости II акролеина к содержащемуся в ней ацетону отличается от 3,5:1, и которая была сформирована без добавления акролеина или метакролеина в виде чистого вещества другой содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкости I, отличающийся тем, что жидкость II вводят в ректификационную колонну при условии, что она содержит по меньшей мере 10% масс. ацетона в пересчете на содержащиеся в жидкости II акролеин и метакролеин.

Согласно изобретению подаваемая в ректификационную колонну жидкость II предпочтительно содержит по меньшей мере 15% масс., предпочтительно по меньшей мере 20% масс., более предпочтительно по меньшей мере 25% масс., лучше по меньшей мере 30% масс., еще лучше по меньшей мере 35% масс., предпочтительно по меньшей мере 40% масс., особенно предпочтительно по меньшей мере 45% масс. и еще более предпочтительно по меньшей мере 50% масс. ацетона в пересчете на общее количество содержащихся в жидкости II акролеина и метакролеина.

Таким образом, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом подаваемая в ректификационную колонну жидкость II может содержать по меньшей мере 55% масс., по меньшей мере 60% масс., по меньшей мере 65% масс., по меньшей мере 70% масс., по меньшей мере 75% масс., по меньшей мере 80% масс., по меньшей мере 85% масс., по меньшей мере 90% масс., по меньшей мере 95% масс., по меньшей мере 100% масс. или еще большее количество ацетона (например, по меньшей мере 110% масс., по меньшей мере 120% масс., по меньшей мере 130% масс., по меньшей мере 140% масс., по меньшей мере 150% масс., по меньшей мере 170% масс., по меньшей мере 200% масс. или по меньшей мере 300% масс.) в пересчете на содержащееся в ней общее количество акролеина и метакролеина.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом подаваемая в ректификационную колонну жидкость II, как правило, содержит не более 1000% масс., нередко не более 900% масс., зачастую не более 800% масс., часто не более 700% масс., в отдельных случаях не более 600% масс., иногда не более 500% масс., а при известных обстоятельствах не более 400% масс. ацетона в пересчете на содержащееся в ней общее количество акролеина и метакролеина.

Это обстоятельство не в последнюю очередь следует объяснить тем, что в процессе рассматриваемого частичного окисления исходных соединений с тремя или четырьмя атомами углерода в акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту ацетон как побочный продукт образуется в небольших количествах. Следовательно, для осуществления предлагаемого в изобретении способа без добавления в жидкость II ацетона из внешнего источника (то есть ацетона, не образующегося в результате

частичного гетерогенно катализируемого парофазного окисления, приводящего к образованию целевых акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты) необходим особенно тщательный выбор рамочных условий как частичного парофазного окисления, так и перевода акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, содержащихся в газообразной смеси получаемых продуктов, в конденсированную фазу.

Относительное повышение содержания ацетона предпочтительно может быть достигнуто благодаря оптимальному выбору полиметаллических оксидных катализаторов, предназначенных для осуществляемого в целесообразном варианте двухстадийного частичного окисления исходных соединений для синтеза акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, которыми предпочтительно являются пропилен, соответственно изобутилен. Для надлежащего выбора специалисту достаточно выполнить несколько соответствующих экспериментов. Образованию ацетона, как правило, способствует повышение реакционной температуры. Образованию ацетона способствует также повышенное содержание соответствующего исходного соединения в исходной реакционной газовой смеси, а также низкая удельная теплоемкость используемых инертных разбавляющих газов. Кроме того, благоприятное влияние оказывает выбор соответствующего расхода пропускаемого через слой катализатора (согласно изобретению предпочтительно стационарный слой катализатора) исходного соединения, составляющего ≥ 120 Нл/л·ч, ≥ 130 Нл/л·ч, ≥ 140 Нл/л·ч, ≥ 150 Нл/л·ч или ≥ 160 Нл/л·ч. Расход исходного соединения через стационарный слой катализатора, как правило, составляет ≤ 300 Нл/л·ч, часто ≤ 250 Нл/л·ч и чаще всего ≤ 200 Нл/л·ч.

В случае синтеза акриловой кислоты из пропилена на первой реакционной стадии (превращения пропилена в акролеин) предпочтительно используют полиметаллические оксидные катализаторы, содержащие молибден (Mo), висмут (Bi) и железо (Fe). Прежде всего пригодны катализаторы, приведенные в европейских и немецких заявках на патент EP-A 015565, EP-A 575897, DE-A 19746210 и DE-A 19855913.

Подобные полиметаллические оксидные катализаторы равным образом пригодны и для осуществления первой реакционной стадии парофазного каталитического окислительного синтеза метакролеина из изобутилена. На второй стадии окисления (превращения акролеина в акриловую кислоту) используют полиметаллические оксидные катализаторы, предпочтительно содержащие молибден (Mo) и ванадий (V). Для осуществления второй стадии прежде всего пригодны катализаторы, приведенные в европейских и немецких заявках на патент DE-A 10046925, DE-A 19815281, DE-A 4335973, EP-A 714700, EP-A 668104, DE-A 19736105, DE-A 19740493 и DE-A 19528646.

Оптимальная степень превращения акролеина в акриловую кислоту на второй стадии окисления согласно изобретению составляет от 99,0 до 99,9% мол., предпочтительно от 99,3 до 99,9% мол. и особенно предпочтительно от 99,6 до 99,9% мол..

Указанные высокие степени превращения могут быть достигнуты, например, если вторая реакционная стадия включает по меньшей мере одну дополнительную реакцию, осуществляемую согласно немецкой заявке на патент DE-A 10 2004021764, соответственно DE-A 10 2004021763. В качестве альтернативы можно использовать варианты способа согласно указанному в соответствующих описаниях уровню техники.

Предпочтительно выбираемая степень превращения пропилена на первой стадии окисления составляет $\geq 94\%$ мол. и $\leq 99\%$ мол.. Для осуществления второй стадии

окисления (превращения метакролеина в метакриловую кислоту) можно использовать полиметаллические оксидные катализаторы (предпочтительно содержащие молибден и фосфор), приведенные в немецких и европейских заявках на патент DE-A 2526238, EP-A 092097, EP-A 058927, DE-A 4132263, DE-A 4132684 и DE-A 4022212.

5 Для формирования жидкостей II, пригодных для переработки предлагаемым в изобретении способом, можно использовать также вышеупомянутые органические абсорбенты, предназначенные для перевода акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, содержащейся в смеси реакционных газов частичного
10 окисления, из газовой фазы в конденсированную фазу. Однако согласно изобретению подобное переведение в конденсированную фазу предпочтительно осуществляют фракционирующей конденсацией смеси реакционных газов (которые поднимаются вверх по ректификационной колонне со встроенными в нее элементами, повышающими эффективность разделения) и/или абсорбцией водой, соответственно
15 водными растворами (предпочтительно реализуемой в противотоке).

Водную абсорбцию используют в связи с тем, что ацетон обладает особенно высоким сродством к воде (возможен противоток конденсированной реакционной воды и/или реализуемый с целью абсорбции противоток внешней воды,
20 соответственно внешнего водного раствора, содержание воды в котором должно составлять по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс. и особенно предпочтительно по меньшей мере 95% масс.). Согласно изобретению предпочтительным является небольшой расход водного абсорбента, поскольку это обуславливает более интенсивное повышение относительного содержания ацетона.

25 Согласно изобретению оптимальный расход водного абсорбента может составлять, например, от 5 до 10 литров на Nm^3 реакционной газовой смеси.

Пригодными водными абсорбентами являются, например, водные растворы следующего состава (они могут быть отобраны из технологического процесса): от 0,1
30 до 5% масс. акриловой кислоты, от 0,1 до 10% масс. уксусной кислоты и от 80 до 99,8% масс. воды.

Кроме того, согласно изобретению для относительного увеличения содержания ацетона предпочтительно, чтобы водная фаза, подаваемая в ректификационную колонну, снабженную способствующими разделению встроенными элементами,
35 противотоком по отношению к поднимающейся вверх реакционной газовой смеси, в верхней части колонны обладала температурой от 60 до 90°C. Более низкие температуры водной фазы согласно изобретению менее предпочтительны для относительного обогащения абсорбата ацетоном.

40 Дополнительному относительному увеличению содержания ацетона может способствовать осуществляемая в соответствующих условиях десорбция получаемого водного абсорбата и/или его отпаривание воздухом, азотом и/или другим инертным газом. При этом предпочтительно, чтобы температура как в кубе, так и в верхней части используемой для этого ректификационной колонны, снабженной
45 способствующими разделению встроенными элементами, не была слишком высокой. Согласно изобретению благоприятная температура находится в интервале от 50 до 75°C. Кроме того, согласно изобретению предпочтительно, чтобы используемое при этом давление в верхней части колонны не было слишком низким.

50 Предпочтительному давлению соответствует интервал от 600 мбар до 1 бар.

В случае, если достигаемое при использовании указанных выше методов концентрирование ацетона является недостаточным (другая возможность обогащения ацетоном состоит в предварительной ректификации при низких температурах и не

слишком низком давлении), ацетон можно дополнительно добавлять к жидкости, подлежащей обработке предлагаемым в изобретении способом. Принятие подобного технического решения определяется тем, насколько легко может быть выполнено выделение ацетона ректификацией в ходе последующего выделения акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты.

Таким образом, количество операций разделения, необходимых для получения чистой акриловой кислоты и/или чистой метакриловой кислоты (нередко также в виде «ледяной» акриловой кислоты, соответственно «ледяной» метакриловой кислоты) в соответствии с предлагаемым в изобретении способом, не возрастает (обычно указанные выше чистые кислоты содержат $\geq 99,8\%$ масс. акриловой и/или метакриловой кислоты).

Существенная особенность предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что он прежде всего применим для переработки жидкостей II, которые были сформированы без добавления к чистой акриловой кислоте акролеина и ацетона в качестве чистых веществ (обычная степень чистоты составляет $\geq 99,8\%$ масс.).

Кроме того, предлагаемый в изобретении способ применим для переработки жидкостей II, которые были сформированы без добавления к чистой метакриловой кислоте метакролеина и ацетона в качестве чистых веществ.

Предлагаемый в изобретении способ прежде всего применим также для переработки жидкостей II в том случае, если отношение содержащегося в них общего массового количества акролеина и метакролеина к содержащемуся в них массовому количеству ацетона не находится в интервале от 0,95 до 1,07.

Предлагаемый в изобретении способ применим также для переработки жидкостей II, в которых массовое отношение акролеина к ацетальдегиду не составляет 10:1, 12:1 или от 10:1 до 12:1. Это относится прежде всего к случаю, если массовое отношение одновременно или только содержащегося в жидкости II акролеина к содержащемуся в ней ацетону не составляет 5:1, соответственно 3,5:1 или от 3,5:1 до 5:1.

Предлагаемый в изобретении способ прежде всего применим для переработки жидкостей II, содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в которых в пересчете на общую массу жидкости II составляет $\geq 20\%$ масс., $\geq 30\%$ масс., $\geq 40\%$ масс., $\geq 50\%$ масс., $\geq 60\%$ масс., $\geq 70\%$ масс., $\geq 80\%$ масс., $\geq 90\%$ масс., $\geq 95\%$ масс. или $\geq 98\%$ масс.

Содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в подлежащей обработке жидкости II, как правило, составляет $\leq 99\%$ масс.

Таким образом, предлагаемый в изобретении способ пригоден, например, для переработки жидкостей II, содержащих от 20 до 65% масс., от 30 до 65% масс., от 40 до 65% масс. или от 50 до 65% масс. акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в пересчете на общую массу жидкости II.

Кроме того, предлагаемый в изобретении способ пригоден также для переработки жидкостей II, содержащих от 70 до 95% масс., от 72 до 90% масс. или от 75 до 85% масс. акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в пересчете на общую массу жидкости II.

Кроме того, предлагаемый в изобретении способ пригоден также для переработки жидкостей II, содержащих от 20 до 99% масс. акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты.

Предлагаемый в изобретении способ прежде всего пригоден для переработки жидкостей II (которые содержат воду), содержание воды в которых в пересчете на

общую массу жидкости II меньше или больше 30% масс. (или равно 30% масс.). Таким образом, предлагаемый в изобретении способ применим для переработки жидкостей II, содержание воды в которых, как указано выше, составляет от 5 до 28% масс., от 10 до 25% масс. или от 15 до 20% масс. Однако предлагаемый в изобретении способ применим также для переработки жидкостей II, содержание воды в которых, как указано выше, составляет от 32 до 85% масс., от 35 до 80% масс., от 40 до 75% масс., от 45 до 70% масс., от 50 до 65% масс. или от 55 до 60% масс. Однако указанные выше жидкости II вместо воды могут содержать также смеси, содержащие от 70 до 75% масс. дифениловых эфиров и от 25 до 30% масс. дифенила. Подобные заместители воды, очевидно могут быть также смесями, содержащими от 70 до 75% масс. дифениловых эфиров и от 25 до 30% масс. дифенила, а также от 0,1 до 25% масс. диметилфталата (в пересчете на эти смеси).

Кроме того, в качестве подобных заместителей воды можно использовать также смеси воды с агентом азеотропного разделения, например, таким как гептан, диметилциклогексан, этилциклогексан, толуол, этилбензол, хлорбензол, ксилол или смеси указанных агентов азеотропного разделения.

Жидкость II, подлежащая переработке предлагаемым в изобретении способом, как правило, содержит по меньшей мере 10 млн^{-1} масс. акролеина и/или метакролеина в пересчете на количество содержащейся в ней акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты. В соответствии с предлагаемым в изобретении способом указанное содержание акролеина и/или метакролеина часто составляет по меньшей мере 20 млн^{-1} масс., по меньшей мере 30 млн^{-1} масс., по меньшей мере 40 млн^{-1} масс., по меньшей мере 50 млн^{-1} масс., по меньшей мере 60 млн^{-1} масс., по меньшей мере 70 млн^{-1} масс., по меньшей мере 80 млн^{-1} масс., по меньшей мере 900 млн^{-1} масс. или по меньшей мере 100 млн^{-1} масс.

Указанное содержание акролеина и/или метакролеина нередко составляет по меньшей мере 250 млн^{-1} масс., по меньшей мере 300 млн^{-1} масс., по меньшей мере 400 млн^{-1} масс. или по меньшей мере 500 млн^{-1} масс. Однако указанное содержание акролеина и/или метакролеина в жидкости II, подлежащей переработке предлагаемым в изобретении способом, как правило составляет $\leq 20000 \text{ млн}^{-1}$ масс., нередко $\leq 15000 \text{ млн}^{-1}$ масс., зачастую $\leq 10000 \text{ млн}^{-1}$ масс., а часто даже $\leq 7500 \text{ млн}^{-1}$ масс., соответственно $\leq 5000 \text{ млн}^{-1}$ масс.

Таким образом, общее содержание акролеина и/или метакролеина, а также ацетона в жидкости II, подлежащей переработке предлагаемым в изобретении способом, часто составляет от $\geq 10 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 4\%$ масс., от $\geq 20 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 3\%$ масс., от $\geq 30 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 2,5\%$ масс., от $\geq 40 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 2\%$ масс., от $\geq 50 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 1,5\%$ масс., от $\geq 75 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 1\%$ масс. или от $\geq 100 \text{ млн}^{-1}$ масс. до $\leq 0,5\%$ масс.

Наряду с акролеином и/или метакролеином подлежащая переработке предлагаемым в изобретении способом жидкость II дополнительно может содержать другие альдегиды, например, такие как бензальдегид и фурфуралы. Содержание бензальдегида и/или фурфуралей (фурфурала-2 и/или фурфурала-3) в жидкости II в пересчете на содержащееся в ней количество акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты может составлять соответственно от 10 до 10000 млн^{-1} масс., от 20 до 5000 млн^{-1} масс. или от 50 до 3000 млн^{-1} масс.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом жидкость II может содержать также дополнительно низшие альдегиды, такие как формальдегид,

глиоксаль, ацетальдегид, пропионовый альдегид, н-масляный альдегид, изомасляный альдегид и кротоновый альдегид. Количественное содержание подобных альдегидов по порядку величины сопоставимо с указанными выше содержаниями.

5 В соответствии с предлагаемым в изобретении способом подаваемая в ректификационную колонну жидкость II предпочтительно содержит по меньшей мере 10% масс. или по меньшей мере 15% масс., предпочтительно по меньшей мере 20%

10 масс., более предпочтительно по меньшей мере 25% масс., лучше по меньшей мере 30% масс., еще лучше по меньшей мере 35% масс., предпочтительно по меньшей мере 40% масс., особенно предпочтительно по меньшей мере 45% масс. и еще более предпочтительно по меньшей мере 50% масс. ацетона в пересчете на общее количество содержащихся в ней альдегидов. Однако указанное содержание ацетона обычно составляет не более 500% масс. При этом содержание альдегидов можно
15 целенаправленно уменьшать, например, благодаря добавлению к жидкости II активных веществ, селективно связывающих альдегиды химическим путем.

Любые рассматриваемые в настоящем описании стадии способа, при выполнении которых акриловая кислота и/или метакриловая кислота содержатся в жидкой фазе, очевидно, осуществляют в присутствии ингибиторов полимеризации. В качестве
20 ингибиторов полимеризации прежде всего используют гидрохинон, фенотиазин, монометилловый эфир гидрохинона, а также N-окисльные радикалы (смотри заявку США на патент US-A 2004/0242826).

Среди последних предпочтительными прежде всего являются 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил
25 (соответственно их смесь).

Указанные ингибиторы полимеризации можно использовать соответственно по отдельности или в виде самых разных смесей. Обычно их используют в общем количестве, составляющем от 100 до 5000 млн⁻¹ масс., предпочтительно от 200 до 1000
30 млн⁻¹ масс. в пересчете на массу содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкой фазы. Однако указанные выше ингибиторы полимеризации, очевидно, можно использовать также в качестве компонента других систем ингибиторов полимеризации. Для осуществления предлагаемой в изобретении ректификации в качестве ингибитора полимеризации, как правило, одновременно используют
35 молекулярный кислород. Возможным методом использования молекулярного кислорода является простое пропускание через ректификационную колонну тока воздуха.

Наряду с жидкостью II ингибированию, предотвращающему полимеризацию, в
40 соответствии с предлагаемым в изобретении способом можно подвергать также возвращаемую в ректификационную колонну флегму.

Концентрированно акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты при предлагаемом в изобретении ректификационном разделении жидкости II можно
45 осуществлять как в верхней части ректификационной колонны, так и в ее кубе. Однако обогащенные акриловой кислотой и/или метакриловой кислотой фракции можно отбирать также в верхней, нижней или средней части ректификационной колонны.

Назначением повышающих эффективность разделения встроенных элементов, обычно используемых в соответствии с предлагаемым в изобретении способом,
50 является увеличение поверхности теплообмена и обмена кислородом, способствующее протекающему в ректификационной колонне процессу разделения. Подобными встроенными элементами могут являться, например, насадки, насадочные тела и/или способствующие массообмену тарелки. Последние могут являться, например,

сетчатыми тарелками (сетчатыми тарелками принудительного действия или провальными сетчатыми тарелками) и/или колпачковыми тарелками.

Способствующие массообмену тарелки, на которых устанавливается равновесие между стекающей вниз жидкостью и поднимающимися вверх парами, называют теоретическими тарелками. Этот термин можно использовать для обозначения любых других повышающих эффективность разделения встроенных элементов, пригодных для осуществления противоточной ректификации (например, насадок и насыпных насадочных тел).

В связи с этим в наиболее общем случае в настоящем описании целесообразно говорить о теоретических ступенях разделения. При этом под теоретической ступенью подразумевают единицу объема, которая обеспечивает концентрирование в соответствии с термодинамическим равновесием.

Жидкость II можно подавать как в нижнюю, так и в верхнюю треть общего числа теоретических ступеней разделения ректификационной колонны. Жидкость II можно подавать также в точку, находящуюся ниже или выше середины ректификационной колонны (то есть ниже или выше средней теоретической тарелки). Жидкость II, очевидно, можно подавать также в верхнюю часть ректификационной колонны в точку, расположенную ниже места отбора головного продукта ректификации.

В целесообразном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа выше точки подачи жидкости II в ректификационную колонну располагаются по меньшей мере две, по меньшей мере четыре, по меньшей мере шесть, по меньшей мере восемь, по меньшей мере десять или по меньшей мере двенадцать теоретических ступеней разделения.

В принципе, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом жидкость II можно подавать непосредственно в куб ректификационной колонны.

Флегмовое число в соответствии с предлагаемым в изобретении способом можно варьировать в широком диапазоне. Флегмовое число может составлять, например, 2:1 (количество флегмы превышает количество отбираемого продукта в два раза) или может отличаться от этого соотношения в большую или меньшую сторону.

Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно осуществляют при пониженном давлении. Согласно изобретению особенно пригодное давление в верхней части колонны составляет ≤ 500 мбар, особенно предпочтительно от 10 до 500 мбар, зачастую от 10 до 200 мбар и предпочтительно от 10 до 190, соответственно 150 мбар. Перепад давления в ректификационной колонне в соответствии с предлагаемым в изобретении способом предпочтительно составляет от 300 до 100 мбар или от 250 до 150 мбар.

Температура в кубе ректификационной колонны в соответствии с предлагаемым в изобретении способом в целесообразном варианте составляет от 50 до 230°C, предпочтительно от 70 до 210°C, соответственно от 90 до 190°C, или от 110 до 170°C.

Под жидкостью II в месте ее ввода Z в ректификационную колонну в соответствии с предлагаемым в изобретении способом подразумевают материальный поток, более 80%, предпочтительно более 85%, более 90%, более 75% или более 99% общего объема которого находится в виде конденсированной фазы.

В остальном предлагаемый в изобретении способ может быть реализован, например, подобно способу ректификации, описанному в немецких патентах DE-A 10347664 и DE-A 10300816. Вслед за выделением акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты предлагаемым в изобретении способом можно осуществлять синтез полимеров, при котором выделенную акриловую кислоту и/или метакриловую

кислоту вводят в состав подобных полимеров радикальной полимеризацией.

Акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту, выделенную предлагаемым в изобретении способом, можно использовать для введения в состав полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией, осуществляемой непосредственно после реализации предлагаемого в изобретении способа.

Примеры

Пример А

Были приготовлены четыре одинаковых образца объемом 0,5 мл каждый (дистилляцией с последующим замораживанием) с содержанием акриловой кислоты >99,8% масс. и содержанием альдегида/кетона <10 млн⁻¹ масс. К каждому из образцов добавляли по 25 млн⁻¹ масс. фенотиазина в качестве ингибитора полимеризации. Затем к образцам добавляли ацетон и/или акролеин в следующих количествах:

образец 1 без введения добавки,

образец 2 1000 млн⁻¹ масс. акролеина,

образец 3 10000 млн⁻¹ масс. акролеина,

образец 4 1000 млн⁻¹ масс. акролеина и 1000 млн⁻¹ масс. ацетона.

Образцы переводили в атмосфере воздуха в стеклянные ампулы объемом 1,8 мл. Непосредственно после этого ампулы помещали в разогретую до 120°C камерную сушилку с циркуляцией воздуха, в которой их хранили при переворачивании, обеспечивающем полноту перемешивания.

По истечении промежутка времени Т происходила визуально наблюдаемая полная полимеризация содержимого ампул.

Указанную экспериментальную серию повторяли трижды, получая следующие значения Т (в минутах):

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее значение Т
Образец 1	479	483	480	481
Образец 2	299	283	294	292
Образец 3	111	111	105	109
Образец 4	323	321	327	324

Пример В

Аналогично примеру А готовили четыре одинаковых образца объемом 0,5 мл каждый с содержанием акриловой кислоты >99,8% масс. и содержанием альдегида/кетона <10 млн⁻¹ масс. К каждому из образцов добавляли по 10 млн⁻¹ масс. фенотиазина в качестве ингибитора полимеризации. Затем к образцам добавляли ацетон и/или метакролеин в следующих количествах:

образец 1 без введения добавки,

образец 2 10000 млн⁻¹ масс. метакролеина,

образец 3 400 млн⁻¹ масс. ацетона,

образец 4 1000 млн⁻¹ масс. метакролеина и 1000 млн⁻¹ масс. ацетона.

Затем аналогично примеру А определяли время Т до наступления полной полимеризации каждого из образцов. Указанную экспериментальную серию повторяли трижды, получая следующие значения Т (в минутах):

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее значение Т
Образец 1	239	263	269	257
Образец 2	190	200	200	197
Образец 3	288	301	319	303

Образец 4	288	288	310	295
-----------	-----	-----	-----	-----

Пример С

I. Дозирование в верхнюю часть колонки

Ректификационная система состояла из следующих частей:

- трехгорлая колба емкостью 250 мл,
- колонка Вигре длиной 32 см; участок колонки длиной 21 см был снабжен вакуумированной теплоизолирующей рубашкой,
- масляная баня для термостатирования трехгорлой колбы,
- игольчатый клапан с питающим капилляром для дозирования акриловой кислоты в верхнюю часть колонны,
- капилляр для дозирования воздуха, помещенный в трехгорлую колбу с жидкой фазой,
- термопара для определения температуры в верхней части колонки и термопара для определения температуры в кубе.

Аналогично примеру А (дистиляцией с последующим замораживанием) была приготовлена свежая порция 100 г акриловой кислоты с содержанием основного вещества >99,8% масс. и содержанием альдегида/кетона <10 млн⁻¹ масс., к которой добавляли 100 млн⁻¹ масс. фенотиазина, после чего загружали в трехгорлую колбу.

В другие порции аналогичной акриловой кислоты массой 60 г, содержащие 100 млн⁻¹ масс. фенотиазина, добавляли различные количества примесей, в качестве которых использовали акролеин, ацетон и/или ацетальдегид.

При температуре масляной бани 100°C температура содержимого трехгорлой колбы повышалась до 87°C. После создания разрежения 133 мбар приступали к отгонке акриловой кислоты при температуре в верхней части колонки (температуре газовой фазы), составляющей 83°C. Настраивали флегмовое число 2:1 (количество флегмы превышало отбор продукта в два раза). Количество отбираемой акриловой кислоты компенсировали дозированием в верхнюю часть колонки содержащей соответствующие примеси акриловой кислоты.

Ректификацию соответственно осуществляли непрерывно в течение 60 минут. Затем взвешивали соответствующие количества образовавшегося полимера. Образование полимера происходило как в верхней части колонки, так и в ее кубе.

Результаты эксперимента приведены в таблице 1 в виде зависимости количеств образовавшегося полимера от используемых примесей.

Таблица 1				
Добавляемая примесь, млн ⁻¹ масс.			Количество полимера, мг	
Акролеин	Ацетон	Ацетальдегид	Верхняя часть	Куб
0	0	0	100	<20
500	0	0	290	<30
1000	0	0	400	<20
0	1000	0	80	<20
1000	1000	0	300	<20
1000	2000	0	80	<30
500	0	500	270	150
500	1000	500	110	55

II. Дозирование в среднюю часть колонки

Повторяли опыт I, однако питающий капилляр был продвинут до середины колонки.

Результаты эксперимента приведены в таблице 2 в виде зависимости количеств образовавшегося полимера от используемых примесей.

Таблица 2			
Добавляемая примесь, млн ⁻¹ масс.		Количество полимера, мг	
Акролеин	Ацетон	Верхняя часть	Куб
0	0	150	<30
1000	0	710	<25
0	1000	110	<25
1000	1000	360	<25
1000	2000	310	<25

II. Примеси в кубовом сборнике

Повторяли опыт I. Однако в отличие от опыта I содержащую примесь акриловую кислоту вводили в куб.

Результаты эксперимента приведены в таблице 3 в виде зависимости количеств образовавшегося полимера от вводимых в кубовый сборник и верхнюю часть колонки примесей.

Таблица 3					
Добавляемая примесь, млн ⁻¹ масс.				Количество полимера, мг	
Акролеин (верхняя часть)	Ацетон (верхняя часть)	Акролеин (кубовый сборник)	Ацетон (кубовый сборник)	Верхняя часть	Куб
0	0	1000	0	240	<20
1000	0	1000	0	190	420
0	0	1000	1000	110	<25
0	0	0	1000	105	<25
1000	1000	1000	1000	150	100

Предварительное описание заявки на патент США №60/675087 (подана 27.04.2005) включено в настоящую заявку в виде ссылки.

Указанное описание может содержать многочисленные изменения и расхождения по сравнению с настоящим описанием.

В связи с этим следует исходить из того, что осуществление изобретения в соответствии с представленной ниже формулой может отличаться от указанного предварительного описания.

Формула изобретения

1. Способ для снижения склонности акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты к полимеризации при ректификационном разделении жидкости II, содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в которой в пересчете на общую массу жидкости II составляет по меньшей мере 10 мас.%, которая наряду с метакриловой кислотой и/или акриловой кислотой содержит как акролеин и/или метакролеин, так и ацетон в общем количестве не более 5 мас.% в пересчете на количество содержащейся в жидкости II акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, при условии, что жидкость II была сформирована без добавления акролеина или метакролеина в виде чистого вещества другой содержащей акриловую кислоту и/или метакриловую кислоту жидкости I, причем используют жидкость II, в которой массовое отношение содержащегося в ней акролеина к содержащемуся в ней ацетону отличается от 3,5, жидкость II вводят в ректификационную колонну при условии, что она содержит по меньшей мере 10 мас.%, имеющего ингибирующее действие на

полимеризацию акриловой и/или метакриловой кислоты ацетона в пересчете на содержащиеся в жидкости II акролеин и метакролеин.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что подаваемая в ректификационную колонну жидкость II содержит по меньшей мере 20 мас.% ацетона в пересчете на общее количество содержащихся в жидкости II акролеина и метакролеина.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что подаваемая в ректификационную колонну жидкость II содержит по меньшей мере 30 мас.% ацетона в пересчете на общее количество содержащихся в жидкости II акролеина и метакролеина.

10 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в жидкости II составляет от 20 до 99 мас.%.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в жидкости II составляет от 20 до 65 мас.% или от 70 до 95 мас.%.

15 6. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкость II содержит воду.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание воды в жидкости II составляет более 30 мас.%.

20 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкость II содержит от 5 до ≤ 30 мас.% ВОДЫ.

25

30

35

40

45

50