



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 031 507.9**

(22) Anmeldetag: **19.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **08.12.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 57/07 (2006.01)**
C07C 57/04 (2006.01)

(66) Innere Priorität:
10 2010 029 605.8 02.06.2010

(71) Anmelder:
Evonik Stockhausen GmbH, 47805, Krefeld, DE

(72) Erfinder:
Hengsternann, Axel, 48308, Senden, DE;
Kuppinger, Franz-Felix, Dr., 45768, Marl, DE;
Mosler, Jürgen, Dr., 45772, Marl, DE; Meier, Ralf,
44265, Dortmund, DE

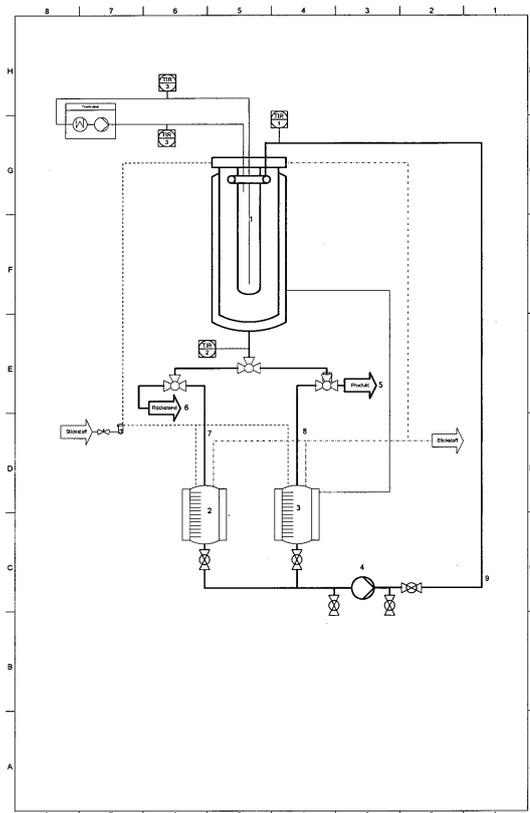
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reinigung kristalliner Phasen aus Produktgemischen mittels Schichtkristallisation**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung ist auf Verfahren zur Aufreinigung von einer Zusammensetzung beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens einer Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung aufweist, zu einer gereinigten Phase, beinhaltend (Meth)Acrylsäure und mindestens eine Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens einer Verunreinigung weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase und Wasser, beinhaltet, aufweisend mindestens eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:

- a) (Meth)Acrylsäure und Wasser werden aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristallen und mind. deutlich abgereicherten einer weiteren Verunreinigung auskristallisiert, wobei dabei eine um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge gebildet wird.
- b) Die um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge wird aus der Verfahrensstufe entfernt und somit von der Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure und Wasser und mind. einer weiteren abgereicherten Verunreinigung getrennt;
- c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristalle der Kristallschicht werden partiell zu einer Schmelze aufgeschmolzen, und
- d) anschließend wird die gereinigte Kristallschicht vollständig aufgeschmolzen und das Produkt aus der Verfahrensstufe ausgefahren, oder
- e) zur weiteren Aufreinigung erneut über eine Schichtkristallisation entsprechend der Schritte a), b), c) und d) behandelt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Kristallphasen, die durch Schichtkristallisation gewonnen werden.

[0002] „(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbindungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt.

[0003] Die Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure zu hohen Reinheiten von bis zu > 99,9 Gew.-% ist für deren Einsatz in Polymeren häufig erwünscht. So wird beispielsweise im Hygienebereich im Falle von Superabsorbentern auf Basis von Polyacrylaten gefordert, dass bestimmte Nebenprodukte nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein dürfen.

[0004] Als eine Alternative zur Herstellung von hochreinen organischen Substanzen ist die Kristallisation zu nennen. Technisch kommen dabei insbesondere zwei Verfahren zur Anwendung, die Suspensionskristallisation und die Schichtkristallisation (Wintermantel et al., Chem. Ing. Tech. 1991, 63, 881–891; Steiner et al, Chem. Ing. Tech. 1985, 57, 91–102).

[0005] Oft reicht allerdings ein Kristallisationsschritt alleine nicht aus, um Nebenprodukte hinreichend gut aus oder von den Kristallen zu entfernen, da Mikroeinschlüsse von Mutterlaugen oder Einbau von Verunreinigungen an Kristallfehlstellen etc. unter endlichen Kristallwachstumsbedingungen nicht auszuschließen sind. Auch das Anhaften von Mutterlauge auf dem Kristall kann die Reinheit der Produkte verschlechtern.

[0006] Die EP 0616998 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von > 99,9 Gew.-%iger Acrylsäure ausgehend von vorgereinigtem Produkt mit einem Acrylsäuregehalt von 97,771 Gew.-%. Der Reinigungseffekt wird durch ein Zusammenwirken von dynamischen und statischen Schichtkristallisationsverfahren erreicht. Als finales Kristallisationsorgan findet hier eine sogenannte Fallfilm- bzw. dynamische Schichtkristallisation Anwendung.

[0007] Aus der WO 99/14181 ist bekannt, Roh-(Meth)Acrylsäure zur Reinigung in einem ersten Schritt zu kristallisieren und in einem zweiten Schritt ggf. mittels Waschkolonnen aufzuarbeiten. Das dort offenbarte Verfahren geht direkt von den Kondensationsprodukten der katalytischen Gasphasenoxidation zur Erzeugung von Acrylsäure/(Meth)Acrylsäure aus einem Quenchabsorber aus. Bei diesem Verfahren wird beschrieben, dass die nach dem Waschen und Abtrennen der Kristalle entstehende Mutterlauge in die Kondensationsstufe zurückgeführt wird. Mittels dieses Verfahrens erhielt man aus 90,972 Gew.-%iger Acrylsäure ein Produkt mit einer Reinheit von 98,8816 Gew.-%. Dies ist für manche technischen Anwendungen jedoch nicht ausreichend. So bildet gerade der Gehalt an Inhibitoren und Aldehyden in der reinen (Meth)Acrylsäure eine kritische Größe, die bei Überschreitung z. B. in den nachgeschalteten Polymerisationsverfahren für Nachteile sorgt.

[0008] Von Nienrood et al. wurde beschrieben, dass Acrylsäure durch Suspensionskristallisation und anschließende Behandlung in einer hydraulischen Waschkolonne gut aufgereinigt werden kann (sogenanntes TNO-Verfahren; Proc. Bremer International Workshop on Industrial Crystallization, Bremen, 1994, Hrsg.: J. Ulrich, S. 4–11; Purification Potential of Suspension Growth Melt Crystallization, Proc. 4th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Bremen, 1997, Hrsg.: J. Ulrich, Aachen Shaker Verlag, S. 139–145). Die bei diesen Untersuchungen eingesetzte Acrylsäure wurde von Aldrich bezogen und hatte eine Reinheit von 99,75 Gew.-%. Sie ließ sich mittels dieses Verfahrens auf eine Reinheit von 99,97 Gew.-% aufreinigen. Nicht offenbart wurde jedoch der Einsatz von Acrylsäure mit geringeren Reinheiten.

[0009] Bei bisherigen Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure wird üblicherweise die in einem (Meth)Acrylsäurereaktor gewonnene und anschließend in einem Quenchabsorber in Wasser gelöste (Meth)Acrylsäure einem aufwendigen Destillationsverfahren, in denen zum Teil der Einsatz von Schleppmitteln wie Toluol erforderlich ist, unterzogen, um anschließend durch einen Kristallisationsvorgang hohe Reinheitsgrade zu erzielen. Nachteilig von Destillationsverfahren für (Meth)Acrylsäure ist, dass die (Meth)Acrylsäure während des Destillationsvorgangs thermisch belastet wird, wodurch sich, z. B. durch eine teilweise (Vor)Polymerisation, ihre Eigenschaften verändern.

[0010] Die WO 2009130085 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aufreinigung zweier kristalliner Kristallphasen aus einem pseudo ternären Produktgemisch durch die Kristallisation am eutektischen Punkt mit Hilfe einer Suspensionskristallisation und einer nachgeschalteten Waschkolonnenvorrichtung. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens werden allgemein in der Handhabung einer Suspension gesehen. Die Produktqualität der Acrylsäure ist in der Suspensionskristallisation immer abhängig von der Effizienz der nachgeschalteten Fest-Flüs-

sig-Trennung. Diese wiederum ist stark abhängig von der auftretenden Morphologie und der Partikelgrößenverteilung abhängig. Für Acrylsäure ist bekannt, dass die Effizienz der Fest-Flüssig-Trennung vom Wassergehalt und von den Prozessparametern abhängig ist. (Hengstermann, A.; Kadam, S.; Jansens, P. J.; Influence of water content and supercooling on crystal morphology of acrylic acid, J. of Crystal Growth and Design, 2009, Vol. 9 (4), pp 2000–2007. Hengstermann, A.; Harms, S.; Jansens, P. J.; The Influence of Water and Supercooling on Permeability and Compressibility of Crystal Beds formed out of Acrylic Acid Crystals, Chemical Engineering Technology, 2010, Vol. 33 (3), pp 433–443.)

[0011] Allgemein liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile durch die Bereitstellung geeigneter technischer Lehren zu überwinden.

[0012] Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Aufgabe soll ein Verfahren zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure angegeben werden. Dabei sollte das Verfahren in Bezug auf die (Meth)Acrylsäure schonend, im technischen Maßstab gut anwendbar und deshalb vom ökonomischen wie ökologischen Standpunkt den Verfahren des Standes der Technik überlegen sein. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang ein hervorragendes Aufreinigungsvermögen, bei Einhaltung hoher ökologischer und ökonomischer Anforderungen zu nennen. Aus welchen Edukten die Erzeugung erfolgt, wie z. B. der Gasphasenoxidation, oder aus Glycerin, aus der Flüssigphase, oder anderen C3-Körpern oder anderen Vorstufen, ist hierbei unerheblich.

[0013] Zudem lag eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine Vorrichtung zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die eine Aufreinigung von verunreinigter (Meth)Acrylsäure zu höchster Reinheit bei einem geringen Energieaufwand und störungsfreien und umweltschonenden Betrieb ermöglicht.

[0014] Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Aufgabe soll ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, wobei bei der Herstellung und insbesondere bei der Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure die Gefahr, dass es zu unkontrollierter Polymerisation von (Meth)Acrylsäure kommt, verringert wird.

[0015] Außerdem bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die zur Stabilisierung der (Meth)Acrylsäure im Herstellungsprozess und Lagerung zwischen Herstellung und Weiterverarbeitung der (Meth)Acrylsäure notwendige Menge an Stabilisatoren zu verringern.

[0016] Auch war es Aufgabe, eine weitere Verwendung der Vorrichtung zur Herstellung der (Meth)Acrylsäure bzw. eine ihrer Komponenten anzugeben, in denen die Gefahr der ungewünschten und unkontrollierten Polymerisation der (Meth)Acrylsäure gering ist.

[0017] Zudem lag eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine wässrige (Meth)Acrylsäure-Phase zur Verfügung zu stellen, die eine vergleichsweise hohe Wasserkonzentration bei möglichst hoher (Meth)Acrylsäure-Reinheit aufweist. Derartige wässrige Acrylsäurephasen sind insofern vorteilhaft, weil diese ohne einen weiteren Verdünnungsschritt unmittelbar in die wässrige Polymerisation von absorbierenden Polymeren eingesetzt werden können. Auf diese Weise wird die bisher übliche destillative Abtrennung von Wasser, gefolgt von der Aufreinigung der Acrylsäure und einem erneuten Zusatz von Wasser zur Polymerisation des wasserabsorbierenden Polymers um einen Schritt verkürzt.

[0018] Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand daher darin, ein Verfahren bzw. Vorrichtung anzugeben, um eine durch Kristallisation am eutektischen Punkt hergestellte binäre Kristallphase, z. B. aus Wasser und Acrylsäure oder (Meth)Acrylsäure, über eine Schichtkristallisation von der wässrigen Schmelze durch die Ausbildung einer Kristallphase abzutrennen.

[0019] Vorteilhafterweise können potentielle Schwierigkeiten einer notwendigen Fest-Flüssig-Trennung und hieraus resultierende Schwankungen der Produktqualität ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist vorteilhafterweise die Betriebssicherheit einer Schichtkristallisation deutlich größer, da in keinem Verfahrensschritt das Handling einer Suspension notwendig ist und somit einfache Aggregate mit einer hohen Verfügbarkeit im Prozess eingesetzt werden können.

[0020] Ein weiterer Gegenstand des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens bestand darin, ein geeignetes Schwitzverfahren bereitzustellen, um die in der Kristallschicht eingeschlossenen Nebenkomponenten zu entfernen. Hierbei liegt die Konzentration der von Wasser und (Meth)Acrylsäure verschiedenen Stoffe bei < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1000 ppm.

[0021] Vorteilhafterweise wird bei diesem Schwitzverfahren zur Kristallreinigung keine Waschflüssigkeit benötigt.

[0022] Die Aufgabe wird dadurch gelöst, das aus einem pseudo-ternären Produktgemisch, z. B. aus Acrylsäure, Wasser und verschiedenen Nebenkomponenten bestehend mittels der erfindungsgemäßen Schichtkristallisation eine feste Phase vorwiegend aus Acrylsäure und Wasser auskristallisiert wird. Die Schichtkristallisation kann dabei über die Kristallisation aus einem Rieselfilm über eine gekühlte Wand, wie z. B. einer Rohrwandung, oder über die Kristallisation aus einer ruhenden Schmelze durchgeführt werden.

[0023] So kann die Kristallisation z. B. an einer senkrecht ausgerichteten Wärmetauscherplatte oder ähnlichen Flächen mit einer zum Produktstrom tieferen Temperatur erfolgen. Die Temperaturdifferenz zwischen Produktstrom Wärmetauscherfläche und sollte mindestens 3,0°C betragen.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufreinigung einer Zusammensetzung beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens einer Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung aufweist, zu einer gereinigten Phase, beinhaltend (Meth)Acrylsäure und mindestens einer Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens einer Verunreinigung weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase und Wasser, beinhaltet, aufweisend mindestens eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:

- a) (Meth)Acrylsäure und Wasser werden aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristallen und mindestens einer deutlich abgereicherten einer weiteren Verunreinigung auskristallisiert, wobei dabei eine um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge gebildet wird.
- b) Die um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge wird aus der Verfahrensstufe entfernt und somit von der Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure und Wasser und mind. einer weiteren abgereicherten Verunreinigung getrennt;
- c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristalle der Kristallschicht werden partiell zu einer Schmelze aufgeschmolzen, wodurch ein sog. Schwitzeffekt die Verunreinigungen aus der Schicht "herausschwitzt" und somit eine reinigende Wirkung aufweist und
- d) anschließend wird die gereinigte Kristallschicht vollständig aufgeschmolzen und das Produkt aus der Verfahrensstufe ausgefahren, und/oder
- e) zur weiteren Aufreinigung erneut über eine Schichtkristallisation entsprechend der Schritte a), b), c) und d) behandelt.

[0025] In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Mutterlauge aus Schritt b) mind. einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt.

[0026] In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schichtkristallisation als dynamische oder statische Schichtkristallisation ausgebildet ist.

[0027] In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schmelze aus Schritt b) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird.

[0028] In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Mutterlauge aus Schritt b) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird, wobei die Schmelze aus Schritt d) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in dem Schritt a) (Meth)Acrylsäure zumindest teilweise zu einem Kristall mit einer Kristallstruktur mit einer Oberfläche mit mindestens einer an der Oberfläche befindlichen Ausnehmung auskristallisiert, wobei die Kristallstruktur ein orthorombisches Bravais-Kristallgitter mit Raumgruppe Ibam, kristallographische Daten $a = 9,952 \text{ \AA}$, $b = 11,767 \text{ \AA}$ und $c = 6,206 \text{ \AA}$ aufweist.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in dem Schritt a) die Mutterlauge zumindest 60 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und Wasser aufweist, wobei die Wasserkonzentration der Mutterlauge im Bereich von 10 und 90 Gew.-% liegt.

[0031] Vorteilhafterweise erfolgt im Schritt c ein sogenannter Schwitzeffekt bei dem die Verunreinigungen aus der Kristallschicht "herausgeschwitzt" werden und somit die Acrylsäure aufgereinigt wird.

[0032] Vorteilhafterweise wurde zur Aufreinigung der binären kristallinen Phasen gefunden, dass ein die Aufreinigung mittels eines Schwitzvorgang der Kristallschicht durch Anhebung der Kühlmediumstemperatur zu einer Erhöhung der Reinheit des Produktes führt. Hierbei werden die NebenkompONENTEN aus der „Kristallschicht“ herausgeschwitzt.

[0033] Das erfindungsgemäße Aufreinigungsverfahren weist nach dem Schwitzvorgang eine Totalschmelze der Kristallschicht auf, so dass eine flüssige Phase vorliegt.

[0034] Gemäß diesem Teilverfahren des Aufreinigungsprozesses führt eine Wiederholung des Kristallisations- und Schwitzprozesses in mind. einer Stufe Z + 1 mit der gewonnenen Schmelze aus der Stufe Z zu einer Verbesserung der Reinheit des Produktes.

[0035] Zur Ausbeutesteigerung wird die ablaufende Mutterlauge und die Schwitzfraktion mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe Z – 1 zugeführt in der wiederum eine binäre kristalline Phase bestehend aus Wasser und Acrylsäure auskristallisiert werden kann. Nach erfolgtem Schwitzvorgang kann die die Totalschmelze zur weiteren Feinreinigung der Stufe Z wiederum zugeführt werden.

[0036] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die gereinigte Phase als wasserreiche Phase im Bereich von 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 25 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, sowie im Bereich von 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 45 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die gereinigte Phase, aufweist.

[0037] Durch geeignete Kombination des erfindungsgemäßen Verfahrens ggf. in mehreren Stufen, lässt sich (Meth)Acrylsäure in gewünschten Reinheiten und hoher Ausbeute erhalten.

[0038] In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt in dem Schritt a) (Meth)Acrylsäure zumindest teilweise, vorzugsweise zu mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 25 Gew.-% der Kristalle, zu einem Kristall mit einer Kristallstruktur mit einer Oberfläche mit mindestens einer an der Oberfläche befindlichen Ausnehmung auszukristallisieren, wobei die Kristallstruktur ein orthorombisches Bravais-Kristallgitter mit Raumgruppe Ibam, kristallographische Daten a = 9,952 Å, b = 11,767 Å und c = 6,206 Å aufweist (vgl. R Boese, D. Blaser, I. Steller, R. Latz, A. Baumen Acta Crystallogr., Sect (Cr. Str. Comm.), 55, 9900006, 1999).

[0039] Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass in dem Schritt a) die Mutterlauge maximal 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und Wasser aufweist, wobei die Wasserkonzentration der Mutterlauge im Bereich von 5 und 60 Gew.-%, insbesondere von 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 und 40 Gew.-% liegt.

[0040] Ferner ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass die Kristallisation durch Bildung von Schichten erfolgt, in der mehrere Einzelkristalle miteinander zu im Vergleich zu einer Kristallsuspension starren, kompakten Schicht verbunden sind. Dieses wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass die Kristallisation an einer entsprechend temperierten Fläche – beispielsweise der Wandung eines Schichtkristallers – unter Ausbildung einer Kristallschicht erfolgt.

[0041] Selbst ein hoher Wassergehalt der (Meth)Acrylsäure führt nicht zu einer sonst üblichen erhöhten Anzahl von Einschlüssen, sondern zu an beiden Seiten geöffneten Hohlräumen.

[0042] Durch das Quenchen der durch katalytische Gasphasenreaktion gewonnen (Meth)Acrylsäure mit Wasser in einem Quenchabsorber fallen wässrige (Meth)Acrylsäuren an, deren Wassergehalt in der Regel im Bereich von 5 bis 85, vorzugsweise von 20 bis 75 besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge von Wasser und (Meth)Acrylsäure, liegt. Derartige Wasserkonzentrationen mussten bislang fast vollständig reduziert werden, um durch Kristallisation eine ausreichende Reinheit der (Meth)Acrylsäure zu erzielen. Hierzu wurde insbesondere mindestens ein Destillationsschritt notwendig, der durch die thermische Belastung die Qualität der (Meth)Acrylsäure aufgrund der einsetzenden Polymerisation beeinträchtigt.

[0043] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung, insbesondere zum gleichzeitigen Auskristallisieren von Wasser und (Meth)Acrylsäure-Kristallen besteht zumindest zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 95 Gew.-% aus (Meth)Acrylsäure und Wasser, der Rest sind sonstige Stoffe beispielsweise bei der Synthese von (Meth)Acrylsäure anfallende Nebenprodukte, wobei die Wasserkonzentration zwischen 5 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-%, liegt.

[0044] Mit diesem Verfahren gelangt man in überraschender Weise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, zu hoch reinen Produkten, die sich auch für den Einsatz in Polymeren, z. B. für den Hygienebereich, eignen.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure betrieben werden, die 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist. Bevorzugt hat die eingesetzte Roh-(Meth)Acrylsäure eine Reinheit von 90 Gew.-%, vorzugsweise 85 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure.

[0046] Darüber hinaus bevorzugt kann man das kondensierte Gemisch einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure direkt als Zusammensetzung in das erfindungsgemäße Verfahren, vorzugsweise in in den Schritt a), einsetzen.

[0047] Dazu wird (Meth)Acrylsäure, meist von einem entsprechenden Olefin ausgehend, in einem Reaktor generiert, dann wird sie in einem Quenchabsorber in wässrige Zusammensetzung gebracht, anschließend kann die (Meth)Acrylsäure in einer Destillationsvorrichtung zu einer wasserarmen Zusammensetzung destilliert werden. Der so hergestellte Roh-(Meth)Acrylsäurestrom wird der Aufreinigungsvorrichtung zugeführt. Das Verfahren erlaubt die Herstellung sehr reiner (Meth)Acrylsäure aus vergleichsweise verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure.

[0048] Grundsätzlich ist aufgrund energetischer Überlegungen ein einstufiges Aufreinigungsverfahren mit nur einer Verfahrensstufe besonders vorteilhaft und damit besonders bevorzugt. Unter Umständen ist jedoch ein zweistufiges Aufreinigungsverfahren sinnvoll.

[0049] Zur Steigerung der Ausbeute ist es zweckmäßig, die nach Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückzuführen. In der Mutterlauge verbliebene (Meth)Acrylsäure und Wasser kann so mit geeigneten räumlichen Temperaturprofilen, vorzugsweise bis zum thermodynamischen Limit (z. B. Eutektikum) weiter auskristallisiert werden.

[0050] In einer vorteilhaften Gruppe von Ausgestaltungen weist das erfindungsgemäße Verfahren mindestens zwei Verfahrensstufen auf, die jeweils die Schritte a) bis d) aufweisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:

- ($\alpha 1$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe Z wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe Z + 1 zugeführt;
- ($\alpha 2$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer ersten Verfahrensstufe Z wird zumindest teilweise einer dritten Verfahrensstufe Z - 1 zugeführt;
- ($\alpha 3$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure aus einer zweiten Z + 1 Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe Z zugeführt
- ($\alpha 4$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer zweiten Verfahrensstufe Z + 1 wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe Z zugeführt.

[0051] In weiteren Ausführungsvarianten ist die Anzahl der Verstärkungsstufen mindestens Z + n, wobei n größer gleich 0 ist, oder die Anzahl der Abstiegsstufen ist Z - n, wobei n größer gleich 0 ist.

[0052] Aus dieser Gruppe vorteilhafter Ausgestaltungen mit mindestens einem der Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) der Erfindung sind die Ausgestaltungen bevorzugt, bei den mindestens eines der folgenden Merkmale ($\beta 1$) und ($\beta 4$) erfüllt ist:

- ($\beta 1$) aufgeschmolzene angereicherte (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrenstufe Z wird zumindest einem der Schritte a) und b) der dritten Verfahrenstufe Z - 1 zugeführt;
- ($\beta 2$) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der dritten Verfahrenstufe Z - 1 wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrenstufe Z zugeführt;
- ($\beta 3$) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrenstufe Z wird zumindest teilweise dem Schritt a) der dritten Verfahrenstufe Z - 1 zugeführt;
- ($\beta 4$) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der zweiten Verfahrenstufe Z + 1 wird zumindest teilweise dem Schritt a) der ersten Verfahrenstufe Z zugeführt.

[0053] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verschaltung der einzelnen Kristallisationsstufen bezogen auf die zugeführte (Meth)Acrylsäure-Konzentration als Verstärkungsstufen oder Abtriebsstufen ausgebildet sein kann.

[0054] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Verstärkungsstufen als dynamische und/oder statische oder als Kombination der beiden in der Schichtkristallisation ausgebildet.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Abtriebsstufen als dynamische und/oder statische oder als Kombination der beiden in der Schichtkristallisation ausgebildet sein.

[0056] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Verstärkungsstufen als statische Schichtkristallisation und die Abtriebsstufen als dynamische und/oder statische Schichtkristallisation ausgebildet sein.

[0057] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Verstärkungsstufen als statische Schichtkristallisation und die Abtriebsstufen als Suspensionskristallisation ausgebildet.

[0058] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Verstärkungsstufen als Suspensionskristallisation und die Abtriebsstufen als dynamische und/oder statische Schichtkristallisation ausgebildet.

[0059] Vorteilhafterweise sind mindestens zwei Verfahrensstufen in Reihe vorgesehen. In Reihe kann sich sowohl auf die abgetrennte (Meth)Acrylsäure, d. h. auf die kristalline oder auf die aufgeschmolzene angereicherte (Meth)Acrylsäure, als auch auf die abgetrennte Mutterlauge beziehen.

[0060] Die Anzahl der Verfahrensstufen richtet sich nach der mit dem Verfahren zu erzielenden Reinheit und Wirtschaftlichkeit. Grundsätzlich ist die erzielbare Reinheit von wässriger (Meth)Acrylsäure durch das thermodynamische Limit (z. B. Eutektikum, Tripel-Eutektikum) für eine Kristallisierbarkeit von wässriger (Meth)Acrylsäure aus der Mutterlauge begrenzt.

[0061] Aufgrund der fehlenden hoch thermischen Belastung wird die so hergestellte (Meth)Acrylsäure besonders schonend behandelt, wodurch ihre Qualität verbessert wird. Außerdem kann die so gewonnen reine wässrige (Meth)Acrylsäure in Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen eingesetzt werden, wodurch gegenüber der herkömmlichen Reaktionsführung ein nachteiliger Lösungsmittelwechsel von gleichen oder unterschiedlichen Lösungsmitteln vermieden wird.

[0062] In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es bevorzugt, dass die (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit und die Aufreinigungsvorrichtung ohne eine nachgeschaltete Destillationsvorrichtung miteinander verbunden sind.

[0063] In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es bevorzugt, dass der Quenchabsorber und die Aufreinigungsvorrichtung ohne eine Destillationsvorrichtung miteinander verbunden sind.

[0064] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung von Acrylsäure weist in dem Bereich, der einen (Meth)Acrylsäurereaktor und einen Quenchabsorber aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weitere Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO₂ oder Stickoxide werden in einen ersten Reaktor zu einer ersten katalytischen Oxidation über eine Eduktzufuhr, die in den ersten Reaktor mündet zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende Produkt der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchabsorber befindlichen Leitung der unteren Hälfte des Quenchabsorbers zugeführt. In dem Quenchabsorber wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation in den Quenchabsorber eingespeist wird. Zum einen wird eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase unterhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchabsorber abgeführt. Diese erste Phase kann zumindest teilweise wieder oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation wieder in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchabsorber zurückgeführte erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure

aufkonzentriert und gereinigt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchabsorber kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchabsorber abgeführt werden. Diese zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung zugeführt werden, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Die aus dem Quenchabsorber abgeleiteten Abgase können einer katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytischen Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentration von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

[0065] Die Synthese von Acrylsäure kann erfindungsgemäß auch in einer Syntheseeinheit erfolgen, die Propan direkt zu Acrylsäure umsetzt. Außerdem kann die Synthese von Acrylsäure in wässrigen Reaktionsmedien, bevorzugt als homogene Katalyse, erfolgen. Bei einer Reaktion in wässrigen Reaktionsmedien würde die Acrylsäure in Form der wasserreichen Zusammensetzung anfallen, ohne dass eine Wasserzugabe in einem Quenchabsorber notwendig wäre.

[0066] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure weist den (Meth)Acrylsäurereaktor und einen Quenchabsorber bei der Synthese von (Meth)Acrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C4-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist (Meth)Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Meth-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0 0608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

[0067] Die Aufreinigungsvorrichtung ist in der Lage aus einem vergleichsweise verunreinigten wässrigen Roh-(Meth)Acrylsäurestrom von rund 85 Gew.-% sehr reine (Meth)Acrylsäure mit Reinheitsgraden von über 99,5 Gew.-% zu gewinnen. Es ist nach der Erfindung möglich, verunreinigte Roh-(Meth)Acrylsäure mit 50 Gew.-% bis 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure effizient aufzureinigen.

[0068] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure mittels Schichtkristallisation herrschen während des Kristallisations- und Schwitzvorgangs eine Temperatur im Bereich von -25 bis 20°C , vorzugsweise von -20 bis 13°C bei einem Druck von 1 bar. Es ist bevorzugt, dass in dem unteren Bereich des Trennbereichs eine geringere Temperatur und ein geringerer Druck herrschen, als im oberen Bereich des Trennbereichs. Vorzugsweise herrschen in dem unteren Bereich des Trennbereichs -20 bis $< 12^{\circ}\text{C}$ bei einem Druck von 1 bar. Im oberen Bereich des Trennbereichs herrscht eine Temperatur von mindestens 12°C und ein Druck von 1 bar.

[0069] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Kristallisationsbereich eine Temperatur im Bereich von -25 bis 20°C , vorzugsweise von -12 bis 13°C bei einem Druck von 0,5 bis 1 bar.

[0070] Ferner betrifft die Erfindung eine (Meth)Acrylsäure, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung.

[0071] Vorteilhaft an der erfindungsgemäßen Aufreinigung einer binären Kristallphase aus einem pseudo-ternären Gemisch mittels Schichtkristallisation ist, dass es sich bei der Schichtkristallisation um ein quasi feststofffreies Verfahren handelt. Eine Aufarbeitung mittels Suspensionen ist nicht notwendig.

[0072] Des Weiteren hat die Kristallmorphologie bei der Schichtkristallisation keinen signifikanten Einfluss auf das Aufreinigungsergebnis.

[0073] Bei der Schichtkristallisation muss kein zusätzliches Wasch- oder Lösungsmittel eingesetzt werden und eine Aufarbeitung entfällt daher.

[0074] In einer Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Vorrichtung in folgenderweise ausgestaltet sein: Die Vorrichtung besteht aus mindestens einem Kühlfinger. Der Kühlfinger besitzt einen Durchmesser von mindestens ca. 5 cm, und kann über eine über Leitung in Form eines Rieselfilms benetzt werden. Die Temperierung des Kühlfingers erfolgt über den installierten Thermostaten. Die wässrige Acrylsäure beinhaltend Acryl-

säure, Wasser und Nebenkomponenten entsprechend einer obengenannten erfindungsgemäßen Zusammensetzung (wie z. B. aus Tabelle 1) wird in einem Behälter als Feedmaterial vorgelegt. Über eine Umlaufpumpe wird ein Volumenstrom eingestellt und das Material über den Kühlfinger gekreist. Die Umwälzung erfolgt dabei über den Behälter. Sobald sich ein gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm auf dem Kühlfinger ausgebildet hat, wird die Oberflächentemperatur des Kühlfingers über den installierten Thermostaten abgesenkt. Eine Temperaturrampe kann z. B. im Bereich von 0,5 K/min eingestellt werden. Die ablaufende Mediumstemperatur wird über eine Temperaturmessstelle TIR 2 gemessen. Bei Unterschreiten von z. B. -14°C (TIR1) werden die ersten Kristalle auf dem Kühlfinger beobachtet. Durch eine weitere Temperaturniedrigung auf -18°C (TIR1) können Kristallschicht auf dem Kühlfinger erzeugt werden, die z. B. ca. 0,7 cm. Betragen. Daran anschließend wird eine Umwälzpumpe abgestellt. Die Restlösung wurde über eine weitere Leitung und ein entsprechendes Ventil zurück in den Feedbehälter eingefahren. Durch eine Anhebung der Vorlauf-temperatur des Thermostaten mit einer Temperaturrampe von z. B. 0,25 K/min wird ein Schwitzvorgang eingeleitet. Mit steigender Temperatur können ein leichter Flüssigkeitsablauf beobachtet werden. Bei einer Temperatur (TIR1) von z. B. $-11,3^{\circ}\text{C}$ wird der Schwitzvorgang abgebrochen und die Temperaturrampe gestoppt und die abtropfende Flüssigkeit in den Behälter überführt. Die Ventile werden so eingestellt, dass über den Produktaustritt das zu schmelzende Produkt des Kühlfingers entnommen werden kann. Eine Anhebung Vorlauf-temperatur des Thermostaten auf ca. 0°C führt zu einer Totalschmelze der Kristallschicht auf dem Kühlfinger. Die ablaufende Schmelze wird verwogen und beprobt. Die Mutterlauge aus einem der Behälter wird ebenfalls abgelassen und beprobt. Der Massendefekt kann über die entnommenen Proben und in der Versuchsanlage verbleibende Produktreste begründet werden.

[0075] Die erfindungsgemäßen Verfahren werden diskontinuierlich betrieben, da ein solcher Betrieb besonders wirtschaftlich ist.

[0076] Weitere Einzelheiten und vorteilhafte Weiterbildungen werden anhand der folgenden Zeichnung, die die Erfindung exemplarisch veranschaulichen soll, näher erläutert.

[0077] Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Beispiele näher erläutert. Die [Fig. 1](#) zeigt ein schematisches Verfahrensschema.

[0078] Die verwendete Versuchsanlage besteht aus einem ca. 70 cm langen Kühlfinger (1). Der Kühlfinger besitzt einen Durchmesser von ca. 5 cm. Der Kühlfinger kann über einen Rieselfilm über Leitung (9) benetzt werden. Die Temperierung des Kühlfingers erfolgt über den installierten Thermostaten (19).

[0079] Die wässrige Acrylsäure beinhalten Acrylsäure, Wasser und Nebenkomponenten entsprechend der Zusammensetzung aus Tabelle 1, wird im Behälter (2) vorgelegt. Es wurden ca. 2,0 kg des Feedmaterials vorgelegt. Über die Umlaufpumpe (4) wird ein Strom von ca. 600 L/h eingestellt und das Material über den Kühlfinger gekreist. Die Umwälzung erfolgt dabei über den Behälter (3). Sobald sich ein gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm auf dem Kühlfinger (1) ausgebildet hat, wird die Oberflächen Temperatur des Kühlfingers über den installierten Thermostaten abgesenkt. Im Versuch wurde eine Temperaturrampe von 0,5 K/min eingestellt. Die ablaufende Mediumstemperatur wird über die Temperaturmessstelle TIR 2 gemessen.

[0080] Bei Unterschreiten von -14°C (TIR1) wurden erste Kristalle auf dem Kühlfinger beobachtet. Durch eine weitere Temperaturniedrigung auf -18°C (TIR1) konnte eine ca. 0,7 cm dicke Kristallschicht auf dem Kühlfinger erzeugt werden. Anschließend wurde die Umwälzpumpe (4) abgestellt. Die Restlösung wurde über die Leitung (7) und das Ventil (13) zurück in den Feedbehälter (2) eingefahren. Durch eine Anhebung der Vorlauf-temperatur des Thermostaten mit einer Temperaturrampe von 0,25 K/min wurde ein Schwitzvorgang eingeleitet. Mit steigender Temperatur konnte ein leichter Flüssigkeitsablauf beobachtet werden. Bei einer Temperatur (TIR1) von $-11,3^{\circ}\text{C}$ wurde der Schwitzvorgang abgebrochen und die Temperaturrampe gestoppt und die abtropfende Flüssigkeit in den Behälter (2) überführt. Die Ventile (11) und (12) wurden so eingestellt, dass über den Produktaustritt (5) das zu schmelzende Produkt des Kühlfingers entnommen werden könnte. Eine Anhebung Vorlauf-temperatur des Thermostaten (10) auf ca. 0°C führte zu einer Totalschmelze der Kristallschicht auf dem Kühlfinger (1). Die ablaufende Schmelze wurde verwogen und beprobt. Es konnten ca. 400 g Schmelze abgenommen werden. Die Mutterlauge aus Behälter (2) wurde ebenfalls abgelassen und beprobt. Die Mutterlauge verfügte über eine Masse von ca. 1,5 kg. Der Massendefekt kann über die entnommenen Proben und in der Versuchsanlage verbleibende Produktreste begründet werden.

Tabelle 1 Analysen

	Feed (1)	Mutterlauge (2)	Produkt (3)
Acrylsäure	59,4%	62,2%	63,7%
Wasser	39,4%	42,9%	36,2%
NebenkompONENTEN	1,2%	1,6%	0,1%

Bezugszeichenliste

- 1** Kühlfinger (Fallfilmkristaller)
- 2** Feedbehälter und Mutterlaugebehälter
- 3** Umwälzbehälter
- 4** Umwälzpumpe
- 5** Produkt- bzw. Schmelzaustritt
- 6** Rückstands- oder Mutterlaugeausschleusung
- 7** Verbindungsleitung
- 8** Verbindungsleitung
- 9** Umwälzleitung
- 10** Thermostat/Kryostat
- 11** Ventil
- 12** Ventil
- 13** Ventil

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0616998 [0006]
- WO 99/14181 [0007]
- WO 2009130085 A1 [0010]
- DE 19740252 A1 [0064]
- EP 0092097 B1 [0066]
- EP 0058927 [0066]
- EP 00608838 [0066]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Wintermantel et al., Chem. Ing. Tech. 1991, 63, 881–891 [0004]
- Steiner et al, Chem. Ing. Tech. 1985, 57, 91–102 [0004]
- Nienrood et al. [0008]
- Proc. Bremer International Workshop on Industrial Crystallization, Bremen, 1994, Hrsg.: J. Ulrich, S. 4–11 [0008]
- Purification Potential of Suspension Growth Melt Crystallization, Proc. 4th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Bremen, 1997, Hrsg.: J. Ulrich, Aachen Shaker Verlag, S. 139–145 [0008]
- Hengstermann, A.; Kadam, S.; Jansens, P. J.; Influence of water content and supercooling on crystal morphology of acrylic acid, J. of Crystal Growth and Design, 2009, Vol. 9 (4), pp 2000–2007 [0010]
- Hengstermann, A.; Harms, S.; Jansens, P. J.; The Influence of Water and Supercooling on Permeability and Compressibility of Crystal Beds formed out of Acrylic Acid Crystals, Chemical Engineering Technology, 2010, Vol. 33 (3), pp 433–443 [0010]
- R Boese, D. Blaser, I. Steller, R. Latz, A. Baumen Acta Crystallogr., Sect (Cr. Str. Comm.), 55, 9900006, 1999 [0038]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von einer Zusammensetzung beinhalten (Meth)Acrylsäure, mindestens einer Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung aufweist, zu einer gereinigten Phase, beinhalten (Meth)Acrylsäure und mindestens eine Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens einer Verunreinigung weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase und Wasser, beinhaltet, aufweisend eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:

a) (Meth)Acrylsäure und Wasser werden aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristallen und mind. deutlich abgereicherten einer weiteren Verunreinigung auskristallisiert, wobei dabei eine um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge gebildet wird.

b) Die um (Meth)Acrylsäure und Wasser abgereicherte Mutterlauge wird aus der Verfahrensstufe entfernt und somit von der Kristallschicht bestehend aus (Meth)Acrylsäure und Wasser und mind. einer weiteren abgereicherten Verunreinigung getrennt;

c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäure- und Wasserkristalle der Kristallschicht werden partiell zu einer Schmelze aufgeschmolzen, und

d) anschließend wird die gereinigte Kristallschicht vollständig aufgeschmolzen und das Produkt aus der Verfahrensstufe ausgefahren, und/oder

e) zur weiteren Aufreinigung erneut über eine Schichtkristallisation entsprechend der Schritte a), b), c) und d) behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtkristallisation als dynamische oder statische Schichtkristallisation ausgebildet ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Mutterlauge aus Schritt b) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze aus Schritt b) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Mutterlauge aus Schritt b) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird, wobei die Schmelze aus Schritt d) mindestens einer weiteren Kristallisationsstufe entsprechend den Schritten a), b), c) und d) zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei in dem Schritt a) (Meth)Acrylsäure zumindest teilweise zu einem Kristall mit einer Kristallstruktur mit einer Oberfläche mit mindestens einer an der Oberfläche befindlichen Ausnehmung auskristallisiert, wobei die Kristallstruktur ein orthorombisches Bravais-Kristallgitter mit Raumgruppe Ibam, kristallographische Daten $a = 9,952 \text{ \AA}$, $b = 11,767 \text{ \AA}$ und $c = 6,206 \text{ \AA}$ aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass in dem Schritt a) die Mutterlauge zumindest 60 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und Wasser aufweist, wobei die Wasserkonzentration der Mutterlauge im Bereich von 10 und 90 Gew.-% liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschaltung der einzelnen Kristallisationsstufen bezogen auf die zugeführte (Meth)Acrylsäure-Konzentration als Verstärkungsstufe/n und/oder Abtriebsstufe/n ausgebildet sein kann.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstufen als dynamische oder statische oder als Kombination der beiden in der Schichtkristallisation ausgebildet sein kann.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtriebsstufen als dynamische oder statische oder als Kombination der beiden in der Schichtkristallisation ausgebildet sind.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstufen als statische Schichtkristallisation und die Abtriebsstufen als dynamische und/oder statische Schichtkristallisation ausgebildet sind.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstufen als dynamische Schichtkristallisation und die Abtriebsstufen als dynamisch und/oder statische Schichtkristallisation ausgebildet sind.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstufen als dynamische und/oder statische Schichtkristallisation und die Abstiegstufen als Suspensionskristallisation ausgebildet sind.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstufen als Suspensionskristallisation und die Abtriebsstufen als dynamische und/oder statische Schichtkristallisation ausgebildet sind.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schmelze in einem separaten Reinigungsverfahren gereinigt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäurekristalle aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zugeführt werden.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren mindestens zwei Verfahrensstufen aufweist, die jeweils die Schritte a) bis d) aufweisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:

($\alpha 1$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, angereicherte (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe Z wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe Z + 1 zugeführt;

($\alpha 2$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer ersten Verfahrensstufe Z wird zumindest teilweise einer dritten Verfahrensstufe Z - 1 zugeführt;

($\alpha 3$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, angereicherte (Meth)Acrylsäure aus einer zweiten Z + 1 Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe Z zugeführt

($\alpha 4$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer zweiten Verfahrensstufe Z + 1 wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe Z zugeführt.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) der Erfindung sind die Ausgestaltungen bevorzugt, bei den mindestens eines der folgenden Merkmale ($\beta 1$) und ($\beta 6$) erfüllt ist:

($\beta 1$) aufgeschmolzene angereicherte (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrenstufe Z wird zumindest einem der Schritte a) und b) der dritten Verfahrenstufe Z - 1 zugeführt;

($\beta 2$) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der dritten Verfahrenstufe Z - 1 wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrenstufe Z zugeführt;

($\beta 3$) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrenstufe Z wird zumindest teilweise dem Schritt a) der dritten Verfahrenstufe Z - 1 zugeführt;

($\beta 4$) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der zweiten Verfahrenstufe Z + 1 wird zumindest teilweise dem Schritt a) der ersten Verfahrenstufe Z zugeführt.

20. Acrylsäure/(Meth)Acrylsäure, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

(Fig. 1)

