



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 37 061 A1** 2004.02.19

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 37 061.3**  
(22) Anmeldetag: **09.08.2002**  
(43) Offenlegungstag: **19.02.2004**

(51) Int Cl.7: **B01D 3/38**  
**C07C 57/07, B08B 3/00**

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:  
**Diehl, Volker, Dr., 67158 Ellerstadt, DE; Jäger,  
Ulrich, Dr., 67354 Römerberg, DE; Schröder,  
Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Thiel,  
Joachim, Dr., 67435 Neustadt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden und der Fouling und/oder Polymerisat sowie Reste des organischen Lösungsmittel enthält, bei dem man den Apparat einhält im Apparat befindlich einer Wasserdampfdestillation unterwirft.

**Beschreibung**

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden und die in unerwünschter Weise gebildetes Fouling und/oder Polymerisat und Reste des organischen Lösungsmittels enthalten.

[0002] (Meth)acrylsäure wird in dieser Schrift als verkürzte Schreibweise verwendet und steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0003] (Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete, z.B. Verwendung als Klebstoffe, von Bedeutung.

[0004] (Meth)acrylsäure selbst ist vornehmlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkenalen erhältlich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist (Meth)acrylsäure z.B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen, Acrolein, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder Methacrolein erhältlich.

[0005] Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C3-/C4-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methylether des tert.-Butanols.

[0006] Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO<sub>2</sub>, gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z.B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in (Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z.B. DE-A 4405059, EP-A 253409, EP-A 92097, DE-A 4431957 und DE-A 4431949).

[0007] Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgender Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acrylsäure, sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, das im wesentlichen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte enthält, aus welchem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0008] Üblicherweise erfolgt die Abtrennung der (Meth)acrylsäure über absorptive, extraktive, desorptive und/oder rektifikative Trennverfahren unter Mitverwendung organischer Lösungsmittel in unterschiedlichsten Apparaten.

[0009] In der Regel wird die gebildete (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der Gasphasenoxidation, gegebenenfalls nach indirekter und/oder direkter Kühlung mit einem gegebenenfalls organischen Lösungsmittel, zunächst in ein geeignetes Absorptionsmittel (z.B. Wasser oder ein, bevorzugt hochsiedendes, organisches Lösungsmittel) absorbiert. Durch desorptive, extraktive und/oder rektifikative Auftrennung des Absorbats wird dann üblicherweise eine (Meth)acrylsäure hoher Reinheit erhalten.

[0010] Die DE-A 4436243 betrifft beispielsweise ein Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert, indem man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungstemperatur erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht und aus dem (Meth)acrylsäure und das Absorptionsmittel (Absorbens) als Hauptbestandteile enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne (Absorbat) die (Meth)acrylsäure über Kopf rektifikativ abtrennt.

[0011] Als hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit (Absorbens) bevorzugt die DE-A 4436243 dabei alle diejenigen organischen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden.

[0012] Die EP-A 117146 betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Absorbieren der Acrylsäure in einer mit Wasser betriebenen Absorptionskolonne. Durch Extraktion mit Ethylacetat wird die Acrylsäure aus dem Flüssigkeitsablauf abgetrennt und aus dem Extrakt Acrylsäure über Sumpf rektifikativ gewonnen.

[0013] Die DE-A 19606877 offenbart, das aus der Gasphasenoxidation von Propen und/oder Propan kommende, Acrylsäure enthaltende, Reaktionsgasgemisch durch Teilverdampfen eines hochsiedenden organischen Lösungsmittels in einem Direktkondensator K9 zunächst zu kühlen. Hierbei kondensieren die schwer-siedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgasgemisches in das nicht verdampfte Lösungsmittel. Ein Teilstrom aus dem Direktkondensator (Quench) K9 wird einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei das Lösungsmittel überdestilliert wird und die schwer-siedenden Nebenkomponenten zurückbleiben. Letztere können weiter eingedickt und entsorgt, z.B. verbrannt werden.

[0014] Eine Kolonne K10, bei der es sich vorzugsweise um eine Ventilboden-Kolonne bzw. um eine Kombi-

nation aus Ventilböden (oben) und wenigen Dual-Flow-Böden (im untersten Bereich der Kolonne) handelt, wird von oben mit demselben Lösungsmittel beaufschlagt, während das in K9 verdampfte Lösungsmittel und das gasförmige Reaktionsprodukt von unten in die Kolonne K10 eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt werden. Die Abkühlung erfolgt zweckmäßig durch der Absorptionskolonne entnommenen Rücklauf, der externe Kühlkreise durchläuft. Nachdem der Reaktionsgasstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei werden die im Reaktionsgas enthaltene Acrylsäure sowie ein Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten absorbiert. Das nicht absorbierte, verbleibende Reaktionsgas wird weiter abgekühlt, um darin enthaltene, vergleichsweise schwer kondensierbare Nebenkomponenten sowie enthaltenen Wasserdampf zu kondensieren und als Sauerwasser abzutrennen. Der dann noch verbleibende Gasstrom wird vorteilhaft teilweise entsorgt und teilweise (Kreisgas) als Verdünnungsgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt oder zum Strippen verwendet. Aus dem Sumpf der Kolonne K10 wird das mit Acrylsäure und Nebenkomponenten beladene Lösungsmittel abgezogen und einer Desorptionskolonne K20 zugeführt.

[0015] In der Desorptionskolonne K20 wird der größte Teil der Leichtsieder mit einem Teil des Kreisgases aus dem beladenen Lösungsmittel gestrippt. Da hierbei auch größere Mengen an Acrylsäure mitgestrippt werden, wird dieser Strom in zweckmäßiger Weise wieder in den Direktkondensator K9 rezirkuliert oder dem unteren Teil der Kolonne K10 unterhalb des Frischlösungsmittelzulaufs zugeführt.

[0016] Zur Erhöhung der Desorptionsleistung der Kolonne K20 werden die Leichtsieder, die im als Stripppgas verwendeten Kreisgas enthalten sind, vor dessen Eintritt in die K20 entfernt. Verfahrenstechnisch vorteilhaft erfolgt dies dadurch, daß das Stripppgas mit aufgearbeitetem Lösungsmittel aus der unten näher beschriebenen Kolonne K30 in einer Gegenstromwaschkolonne K19 gereinigt wird.

[0017] Im nächsten Verfahrensschritt wird aus dem Sumpf der Desorptionskolonne K20 ein nahezu leichtsiederfreier, mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und der Destillationskolonne K30, bei der es sich bevorzugt um eine Dual-Flow-Bodenkolonne handelt, zugeführt. In den Sumpf der Kolonne K30 kondensiert das schwersiedende Lösungsmittel und Nebenkomponenten wie z.B. Maleinsäureanhydrid. Um zu vermeiden, daß die am Kopf der Kolonne K30 abgezogene Acrylsäure noch nennenswerte Mengen an leichtsiedenden Komponenten enthält, reduziert man diesen Leichtsiederanteil zweckmäßigerweise dadurch, daß man den Auftriebsteil der Kolonne K30 soweit verlängert, daß die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abgezogen werden kann. Der am Kopf der Kolonne K30 abgezogene leichtsiederreiche Strom wird, da er noch Acrylsäure enthält, vorteilhaft wieder in die Absorptionskolonne K10 rückgeführt. Das aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne K30 abgezogene, an Leichtsiedern und an Acrylsäure im wesentlichen freie Lösungsmittel wird zum überwiegenden Teil der Gegenstromwaschkolonne K19 zugeführt, um, wie bereits weiter oben erwähnt, die Leichtsieder aus dem Stripppasstrom, der in die Desorptionskolonne K20 führt, zu waschen. Anschließend wird das nahezu an Acrylsäure freie Lösungsmittel, bis auf einen kleinen Teilstrom, wieder der Absorptionskolonne K10 zugeführt. Mit dem kleinen Teilstrom des nahezu an Acrylsäure freien Lösungsmittels wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthält, extraktiv behandelt. Bei dieser Sauerwasser-Extraktion wird ein Teil der Acrylsäure aus dem Sauerwasser zurückgewonnen, während gleichzeitig das Sauerwasser alle polaren Komponenten aus dem Lösungsmittelteilstrom extrahiert. Das dabei verbleibende Sauerwasser kann vorverdampft und anschließend verbrannt werden.

[0018] Diese Verfahrensweise der DE-A 19606877 soll im weiteren Verlauf dieser Schrift als Acrylsäure-Standardabtrennung bezeichnet werden (im Rahmen dieser Standardabtrennung können alle verwendeten Kolonnen auch Dual-Flow-Bodenkolonnen sein.) Als hochsiedende organische Lösungsmittel eignen sich für die Acrylsäure-Standardabtrennung vor allem Gemische aus Diphenylether (70 bis 75 Gew.-%) und Diphenyl (25 bis 30 Gew.-%). Eine in diesem Verfahren besonders günstige hochsiedende hydrophobe organische Absorptionsflüssigkeit ist ein Gemisch, bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat. Prinzipiell können aber auch alle anderen in der EP-A 722926 empfohlenen hochsiedenden organischen Flüssigkeiten angewendet werden.

[0019] Sowohl der beschriebenen Acrylsäure-Standardabtrennung als auch den anderen in dieser Schrift zitierten oder in den Schriften DE-A 19810962, EP-A 1125912, EP-A 722926, DE-A 4308087, EP-A 297445, DE-A 2136396, EP-A 982288, EP-A 982289 und EP-A 982287 beschriebenen (Meth)acrylsäureabtrennungen aus den Produktgasgemischen der Gasphasenoxidation ist gemein, daß in ihrem Verlauf (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel in Apparaten behandelt und/oder erzeugt (z.B. durch die Absorption der (Meth)acrylsäure aus der Gasphase in ein organisches Lösungsmittel) werden.

[0020] Bei diesen Apparaten handelt es sich insbesondere um Rektifikationskolonnen, Absorptionskolonnen, Desorptionskolonnen und Extraktionskolonnen. Als solche Kolonnen werden üblicherweise ganz generell Kolonnen mit unterschiedlichsten Einbauten verwendet. Solche Einbauten sind z.B. Böden (wie Dual-Flow-Böden, Siebböden, Ventilböden, Thormann-Böden, Tunnelböden und/oder Glockenböden), Packungen, Raschig Ringe und/oder Pallringe.

[0021] Es kann sich aber auch um ganz andere Apparate, wie z.B. Verdampfer, handeln, wie sie für die ther-

- mischen Trennverfahren unverzichtbar und z.B. in der EP-A 854120 beschrieben sind, oder um Kondensatoren oder Mischvorrichtungen.
- [0022] Von Nachteil ist nun, daß (Meth)acrylsäure selbst im Beisein von Polymerisationsinhibitoren wie z.B. N-Oxyl Radikalen, Phenothiazin, Monomethylether des Hydrochinons, Hydrochinon, etc. insbesondere in flüssiger Phase befindlich eine ausgeprägte Polymerisationsneigung aufweist. Diese macht sich vor allem bei den thermischen Trennverfahren nachteilig bemerkbar, bei denen die (Meth)acrylsäuremonomeren vergleichsweise hohen Temperaturbelastungen ausgesetzt sind.
- [0023] Im Ergebnis kommt es daher in Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt oder erzeugt werden, im Lauf der Zeit zur Bildung von unerwünschtem Belag, der aus Polymerisat und/oder anderen Foulingfeststoffen besteht und im Extremfall die Apparate verstopfen und ihre Durchlässigkeit bzw. ihr Wärmeübertragungsvermögen zu mindern vermag. Es ist deshalb von Zeit zu Zeit erforderlich, die vorstehend beschriebenen Apparate zu entleeren und zu reinigen.
- [0024] Aus der DE-A 19746688, der DE-A 19536179, der EP-A 1033359, der DE-A 10211273 und der DE-A 10213027 sind solche Reinigungsverfahren bekannt.
- [0025] Sie bestehen darin, dass man den entleerten, im wesentlichen nur noch in unerwünschter Weise gebildetes Polymerisat und/oder Fouling und Reste des organischen Lösungsmittels sowie (Meth)acrylsäure enthaltenden Apparat, zunächst mit (Meth)acrylsäure oder Wasser und anschließend mit der wässrigen Lösung eines basischen Salzes behandelt. Spätestens bei letzterem Schritt löst sich das gebildete Polymerisat und/oder Fouling vollständig und die resultierende wässrige Lösung kann entsorgt werden.
- [0026] Die Lösung der vorgenannten Entsorgungsfrage ist dabei nicht trivial. Da die wässrige Lösung salzhaltig ist, entstünde im Rahmen ihrer Verbrennung Rauch (salzhaltiges Abgas).
- [0027] Ein Abbau der organischen Fracht der zu entsorgenden wässrigen Lösung durch aerobe (Sauerstoff atmende) Mikroorganismen (z.B. in einer Kläranlage) wäre daher wünschenswert. In der Regel ist dies jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da die organische Fracht der relevanten wässrigen Lösung für einen bakteriellen Abbau häufig zu hoch ist.
- [0028] Ausführliche Untersuchungen ergaben, dass dies unter anderem auch darauf zurückzuführen ist, dass die Polymerisat- und/oder Fouling-Schicht, von der die Apparateoberflächen gereinigt werden müssen, noch Lösungsmittel adsorbiert und/oder absorbiert enthält, weshalb die relevante wässrige Lösung im Normalfall nicht nur mit gelöstem Polymerisat und/oder Fouling, sondern auch mit dem organischen Lösungsmittel belastet ist. Dies gilt um so mehr dann, wenn die Apparate Toträume aufweisen, in welchen beim Leerlaufen organisches Lösungsmittel verbleiben und beim nachfolgenden Spülen in die wässrige Spüllösung gelangen kann. Letztlich resultieren aus vorgenanntem Sachverhalt auch Lösungsmittelverluste.
- [0029] Die DE-A 10213027 empfiehlt daher, aus dem Fouling und/oder Polymerisat die in selbigem enthaltenden Reste des organischen Lösungsmittels zunächst mittels (Meth)acrylsäure aus selbigem extraktiv zu entfernen und das Gemisch aus (Meth)acrylsäure und Resten des organischen Lösungsmittels in den Prozess der Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der Gasphasenoxidation rückzuführen.
- [0030] Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, dass bereits abgetrennte (Meth)acrylsäure wieder mit organischem Lösungsmittel vermischt wird.
- [0031] Zwar empfiehlt die DE-A 10213027 für den Fall, dass der zu reinigende Apparat eine Kolonne ist, im Gegenstrom zur dann absteigend geführten Spülflüssigkeit ein Gas durch die Kolonne zu führen (z.B. Luft oder Stickstoff oder Wasserdampf), als selbiges wird Wasserdampf jedoch nur dann empfohlen, wenn die Spülflüssigkeit selbst wässrig ist. Letzteres ist jedoch erst nach der Extraktion mit (Meth)acrylsäure, d.h. nach Entfernung der Reste des organischen Lösungsmittels der Fall.
- [0032] In ähnlicher Weise wird in der DE-A 10211273 der Apparat (eine Bodenkolonne) zunächst mit Wasser weitestgehend lösungsmittelfrei gespült und die im anfallenden Spülwasser enthaltenen Reste an organischem Lösungsmittel durch nachträgliche Wasserdampfdestillation rückgewonnen.
- [0033] Erst für die nachfolgende Spülung mittels einer basischen Flüssigkeit wird empfohlen, im Gegengstrom zur Spülflüssigkeit ein Gas durch die Bodenkolonne zu führen. Im Ausführungsbeispiel wird als solches Gas Luft verwendet.
- [0034] Nachteilig an der vorgenannten Verfahrensweise ist, dass die Wasserdampfdestillation und die Spülung mit Wasser räumlich getrennt durchgeführt werden.
- [0035] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden und die in unerwünschter Weise gebildetes Fouling und/oder Polymerisat und Reste des organischen Lösungsmittels (z.B. in Toträumen) enthalten, zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht aufweist.
- [0036] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden und die in unerwünschter Weise gebildetes Fouling und/oder Polymerisat und Reste des organischen Lösungsmittels enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Apparateinhalt im Apparat befindlich einer Wasserdampfdestillation

unterwirft, die dem Apparat dabei entnommene Dampfphase kondensiert und das dabei anfallende Kondensat in eine wässrige sowie in eine organische, Reste des organischen Lösungsmittels enthaltende, Phase auf-trennt.

[0037] Unter einer Wasserdampfdestillation des im Apparat befindlichen Apparateinhalts sollen dabei alle Verfahren verstanden werden, bei denen man einerseits im zu reinigenden Apparat Wasserdampf erzeugt und/oder dem zu reinigenden Apparat Wasserdampf zuführt und andererseits dem zu reinigenden Apparat Dampfphase entnimmt.

[0038] Dabei kann z.B. wie folgt vorgegangen werden. Der normalerweise bis auf das gebildete Fouling und/oder Polymerisat und Reste des organischen Lösungsmittels sowie geringe Mengen an (Meth)acrylsäure entleerte Apparat wird mit Wasser oder einer wässrigen basischen Lösung (d.h. mit einer wässrigen Spülflüssigkeit), z.B. einer wässrigen Alkalihydroxidlösung (bevorzugt Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid), be-füllt (insbesondere bei Kolonnen wird in der Regel nur teilbefüllt; die Menge wird normalerweise so bemessen, dass Verdampfer und Pumpen betreibbar sind), die vorerwärmt sein kann. Anschließend wird die wässrige Phase z.B. durch geeignete Wärmetauscher zum Sieden und somit zur Ausbildung von Wasserdampf ge-bracht und/oder erhitzter Wasserdampf in den Apparat geführt.

[0039] Dadurch bildet sich eine Dampfphase aus, die sowohl Wasserdampf als auch Dampf des organischen Lösungsmittels enthält. Dieser Mischdampf wird aus dem Apparat herausgeführt, kondensiert und das dabei anfallende Kondensat in eine wässrige und in eine organische Phase aufgetrennt. Die organische Phase be-steht im wesentlichen aus dem organischen Lösungsmittel, welches beispielsweise wieder der Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der Gasphasenoxidation zugeführt werden kann (beispielswei-se kann sie bei der Acrylsäure-Standardabtrennung unterhalb der Zufuhr von frischem Absorptionsmittel in die Absorptionskolonne K10 rückgeführt werden, was Lösungsmittelverluste verringert). Die wässrige Phase be-steht im wesentlichen aus Wasser. Sie kann z.B. in den zu reinigenden Apparat rückgeführt (ist der zu reini-gende Apparat beispielsweise eine Trennkolonne (z.B. eine Rektifikationskolonne), kann die wässrige Phase beispielsweise als Rücklauf in die Kolonne rückgeführt werden) und/oder der Wasserdampferzeugung außer-halb des zu reinigenden Apparates zugeführt werden.

[0040] Die erfindungsgemäße Wasserdampfdestillation kann im Extremfall aber auch so durchgeführt wer-den, dass man durch den entleerten zu reinigenden Apparat nur heißen Wasserdampf leitet. Die dabei dem Apparat entnommene Dampfphase kann in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben behandelt, d.h. kon-densiert und in zwei Phasen aufgetrennt, werden.

[0041] In der Regel wird man die erfindungsgemäße Wasserdampfdestillation dann beenden, wenn die dem zu reinigenden Apparat entnommene Dampfphase weitgehend oder vollständig frei von organischem Lö-sungsmittel ist. Häufig ist dies nach einer Anwendungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens von 1 bis 20 Stunden der Fall. Die dabei dem Apparat über den Gesamtverlauf insgesamt entnommene Dampfphase be-trägt, bezogen auf die Füllmenge des Apparates mit Wasser, 0,5 bis 5 Tonnen, häufig 1 bis 2 Tonnen pro Tonne Füllmenge. Die Füllmenge ist dabei diejenige Menge, die benötigt würde, um den entleerten Apparat vollstän-dig mit Wasser zu füllen. Selbstverständlich kann eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens mitver-wendete wässrige Spülflüssigkeit dem zu reinigenden Apparat auch kontinuierlich entnommen und, gegebe-nenfalls nach Erwärmung außerhalb des zu reinigenden Apparates (z.B. in einem geeigneten Wärmetau-scher), in den zu reinigenden Apparat rückgeführt und so durch den zu reinigenden Apparat kontinuierlich zir-kuliert werden. Zur Förderung werden dabei Pumpen eingesetzt. Bevorzugt führt man zugeführten Wasser-dampf und mitverwendete wässrige Spülflüssigkeit im Fall einer solchen Zirkulation im Gegenstrom durch den zu reinigenden Apparat.

[0042] Wird dem zu reinigenden Apparat bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Wasser-dampf zugeführt, beträgt dessen Druck, insbesondere dann, wenn es sich bei dem zu reinigenden Apparat um eine Trennkolonne handelt, zweckmäßig 1,0 bis 16 bar, häufig 1,1 bis 4 bar. Bevorzugt wird dabei als Wasser-dampf Satttdampf verwendet. Satttdampf bedeutet, dass der Wasserpartialdruck wenigstens 99% des Gesamt-druckes ausmacht.

[0043] Als basische wässrige Spülflüssigkeit können für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen ein-gesetzt werden, die auch die DE-A 19746688, die DE-A 19536179, die DE-A 1033359, die DE-A 10211273 und die DE-A 10213027 empfehlen.

[0044] Das sind im besonderen wässrige Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid- und/oder -oxidlösungen, vor al-lem, wie bereits erwähnt, die wässrigen Lösungen von NaOH, KOH und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In der Regel weist dabei die wässrige Lösung einen gelösten Salzgehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% auf.

[0045] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird der vorgenannten basischen wässrigen Alkalilösung im Verhältnis von > 0:1 bis 2:1 (Gewichtsverhältnis von Neutralsalz zu Hydroxid und/oder Oxid) ein im wesentlichen ph-neutrales (bezogen auf seine wässrige Lösung) Alkali- und/oder Erdalkalisalz zuge-setzt. Hierfür eignen sich besonders die den hydroxidischen/oxidischen Verbindungen entsprechenden Sulfa-te, Acetate, Oxalate, Carbonate, Hydrogensulfate, Hydrogencarbonate und/oder andere Salze. Durch einen solchen Zusatz lässt sich das Lösungsverhalten der basischen Lösung für das erfindungsgemäße Verfahren

weiter verbessern.

[0046] Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in zweckmäßiger Weise eine wässrige Spülflüssigkeit mitverwendet und ist der Zeitpunkt erreicht, bei dem die dem zu reinigenden Apparat entnommene Dampfphase im wesentlichen oder vollständig frei an organischen Substanzen ist, lässt man die wässrige Spülflüssigkeit ab und entsorgt sie wie in der DE-A 10211273 bzw. der DE-A 10213027 beschrieben.

[0047] Selbstverständlich kann eine solchermaßen mitverwendete wässrige Spülflüssigkeit im Rahmen der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Zeit zu Zeit erneuert und/oder gegen eine andere wässrige Spülflüssigkeit ausgetauscht werden. Innerhalb des zu reinigenden Apparates weist sie erfindungsgemäß zweckmäßig Siedetemperatur auf.

[0048] Zum Abschluss des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der zu reinigende Apparat in der Regel mit Wasser gespült (bei vorheriger Mitverwendung von Alkali wird alkalifrei gespült).

[0049] Bei Bedarf kann zuvor wie in den DE-A 10211273 und DE-A 10213027 beschrieben nochmals mit wässriger basischer Spülflüssigkeit gespült werden, ohne dass gleichzeitig eine Wasserdampfdestillation durchgeführt wird. Diese Spülflüssigkeit weist bei Bedarf ebenfalls eine erhöhte Temperatur auf.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in regelmäßigen Zeitabständen wie auch nach Feststellung einer bestimmten Polymerisatbildung durchgeführt werden.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann geeignet, wenn der Siedepunkt des organischen Lösungsmittels oberhalb des Siedepunktes von Wasser liegt (beide bei 1 atm). D.h., es eignet sich insbesondere dann, wenn es sich um eine hochsiedende, vorzugsweise hydrophobe, organische Absorptionsflüssigkeit handelt, wie sie in der DE-A 2136396 und in der DE-A 4308087 empfohlen werden. Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck (1 atm) oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten, wie z.B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl sowie bezogen auf diese Mischung 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

[0052] Der (Meth)acrylsäuregehalt des (Meth)acrylsäure enthaltenden organischen Lösungsmittels, wie es in den erfindungsgemäßen zu reinigenden Apparaten behandelt oder erzeugt wurde, kann > 5 Gew.-%, oder > 10 Gew.-%, oder > 25 Gew.-%, oder > 35 Gew.-%, oder > 50 Gew.-%, oder > 65 Gew.-%, oder > 80 Gew.-%, oder > 90 Gew.-%, oder > 95 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, betragen. In der Regel liegt dieser Gehalt bei Werten < 90 Gew.-%, bzw.

[0053] < 80 Gew.-%, oder < 65 Gew.-%.

[0054] Als erfindungsgemäß zu reinigende Apparate kommen alle in der Schrift bereits genannten Apparate in Betracht. Dies gilt insbesondere dann, wenn sie aus Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4541 oder 1.4571 gefertigt wurden (vgl. Norm DIN EN 10020).

[0055] Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren auf jedwede Form von Trennkolonnen (Absorptions-, Desorptions-, Extraktions- und Rektifikationskolonnen) anwendbar. Dies können Bodenkolonnen, (z.B. Glocken-, Thormann<sup>®</sup>-, Sieb-, Tunnel-, Dual-Flow- oder Ventilböden), Füllkörperkolonnen (mit Raschigringen oder mit Pallringen) oder Kolonnen mit Packungen sein. Es ist aber auch auf jedwede Form von Wärmetauschern anwendbar.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den zu reinigenden Apparaten bei reduziertem Druck (z.B. 10 bis 100 mbar), erhöhtem Druck oder unter sonstigen Bedingungen durchgeführt werden.

[0057] Handelt es sich bei dem erfindungsgemäß zu reinigendem Apparat um eine Bodenkolonne, führt man das erfindungsgemäße Verfahren zweckmäßig so aus, dass man durch die Bodenkolonne von oben nach unten eine wässrige basische Spüllösung fördert und im Gegenstrom zur Spüllösung Wasserdampf so durch die Bodenkolonne führt, dass der Unterschied zwischen dem Druck in der Dampfphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der Bodenkolonne und dem Druck in der Dampfphase unmittelbar oberhalb des obersten Bodens, geteilt durch die Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden wenigstens 0,5 mbar, häufig 0,5 bis 6 mbar oder 1 bis 5 mbar, pro Boden beträgt. Die so erzeugten Sprudelschichten bewirken eine verbesserte Reinigungswirkung.

[0058] Die Spüllösung wird dem Kolonnensumpf dabei zweckmäßig kontinuierlich entnommen und über die Rücklaufleitung der Bodenkolonne wieder zugeführt. Ihre Temperatur liegt in ihrem Siedepunkt.

[0059] Der Druck in der Dampfphase "unmittelbar" unterhalb des untersten bzw. oberhalb des obersten Bodens der Bodenkolonne soll in dieser Schrift bedeuten, dass die Meßstelle nicht mehr als 15 cm unterhalb des untersten und wenigstens 25 cm oberhalb des obersten Bodens liegen soll. Die Druckmessung kann z.B. via offene Anbohrung erfolgen, bei der ein Meßumformer über einen Wandstutzen mit der Kolonne verbunden ist.

[0060] Analog kann selbstredend auch bei Kolonnen gearbeitet werden, die andere Einbauten als Böden (z.B. Raschigringe, Pallringe oder Packungen) enthalten.

[0061] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin begründet, dass die organische Fracht einer mitverwendeten oder nachfolgend angewandten wässrigen Spüllösung so gering ist, so dass sie unmittelbar

zum Zwecke des aeroben Abbaus der organischen Fracht einer Kläranlage zugeführt werden kann. Der Gehalt an organischem Lösungsmittel liegt üblicherweise weit unter 100 gew.ppm. Wird abschließend mit Wasser nachgespült, so kann das resultierende Waschwasser in der Regel unmittelbar in die natürliche Umgebung abgegeben werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

[0062] In einem 1 l Vierhalskolben **10** mit Bodenventil, mechanischem Rührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Destillationsbrücke wurden 600 g einer wässrigen Spülnatronlauge vorgelegt, die gelöste Polyacrylsäure und eine geringe Menge eines Gemisches (Diphyl genannt) aus Diphenyl und Diphenylether enthielt. In einem zweiten 1 l Vierhalskolben **2** mit Tropfdichter wurden 600 g Wasser vorgelegt (Dampferzeuger). Das Wasser im Vierhalskolben **2** wurde erhitzt und der Wasserdampf über das Gaseinleitungsrohr durch die Spüllauge geleitet. Über den Tropftrichter wurde das verdampfte Wasser nachdosiert. Die Füllstände beider Vierhalskolben wurden konstant gehalten.

[0063] Stündlich wurden aus dem Vierhalskolben mit der simulierten Spüllauge über das Bodenventil Proben gezogen. Diese wurden gaschromatographisch auf Diphyl untersucht. Die Spüllauge enthielt noch 1,75 Gew.-% freie Natronlauge (bezogen auf die Spüllaugenmenge).

[0064] Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Laufzeit	Wasserdampfmenge W verwendet	Verhältnis von W zur Spüllaugenmenge	Diphyl in Probe
0 h	0 g	0	2,2 Gew.-%
1 h	260 g	0,43	1,3 Gew.-%
2 h	550 g	0,92	0,5 Gew.-%
3 h	920 g	1,53	< 0,01 Gew.-%
4 h	1290 g	2,15	< 0,01 Gew.-%

[0065] Nach drei Stunden bzw. der 1,5-fachen Wasserdampfmenge bezogen auf eingesetzte Spüllauge wurde der Wert von 100 gew.ppm Diphyl im Abwasser unterschritten.

##### Beispiel 2

[0066] In einem 10 l Doppelmantelplanschliffreaktionsgefäß mit Bodenventil, magnetgekuppeltem Rührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Destillationsbrücke mit Schlangenkühler wurden 6000 g der Spüllauge aus Beispiel 1 vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Wärmeträgeröl auf 110°C erwärmt. In einem 2 l Vierhalskolben mit Tropftrichter wurden 1000 g Wasser vorgelegt (Dampferzeuger). Das Wasser wurde zum Sieden erhitzt und der Wasserdampf wurde über das Gaseinleitungsrohr durch die Spüllauge geleitet. Über den Tropftrichter wurde Wasser in den Dampferzeuger dosiert. Die Füllstände der beiden Behälter wurden konstant gehalten.

[0067] Innerhalb von 12 h wurden insgesamt 9000 g Wasser durch die Spüllauge geleitet. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf Diphyl untersucht (gaschromatographisch). Der Diphylgehalt lag unter 100 gew.ppm.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Apparaten, in welchen (Meth)acrylsäure enthaltende organische Lösungsmittel behandelt und/oder erzeugt wurden und die in unerwünschter Weise gebildetes Fouling und/oder Polymerisat und Reste des organischen Lösungsmitteln enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Apparat im Apparat befindlich einer Wasserdampfdestillation unterwirft, die dem Apparat dabei entnommene Dampfphase kondensiert und das dabei anfallende Kondensat in eine wässrige sowie in eine organische, Reste des organischen Lösungsmittels enthaltende, Phase auftrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Apparat eine Rektifikationskolonne, eine Absorptionskolonne, eine Desorptionskolonne oder eine Extraktionskolonne ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Apparat während der Durchführung des Verfahrens eine wässrige Spülflüssigkeit enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Spüllösung eine wässrige Lösung von KOH und/oder NaOH ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man dem zu reinigenden Apparat Wasserdampf zuführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die während des Verfahrens zugeführte Wasserdampfmenge, bezogen auf die Menge Wasser, die erforderlich ist, um den leeren Apparat mit Wasser zu füllen, 1 bis 2 Tonnen pro Tonne beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen