

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

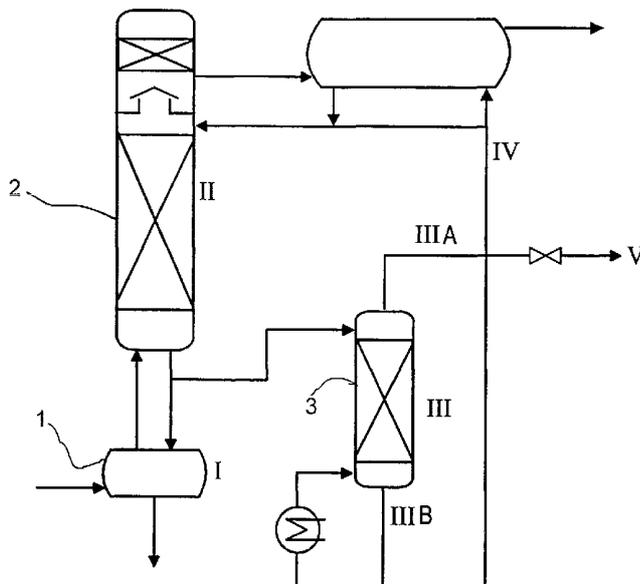
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/076917 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/46 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MACHHAM-
MER, Otto [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, 68163
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03522 Mannheim (DE). ADAMI, Christoph [DE/DE]; Bischof-
sgasse 6, 69469 Weinheim (DE). HECHLER, Claus
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 2002 (28.03.2002) [DE/DE]; Taubenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE).
SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20,
(25) Einreichungssprache: Deutsch 67071 Ludwigshafen (DE). SCHLIEPHAKE, Volker
[DE/DE]; Kaiser-Konrad-Strasse 29, 67105 Schifferstadt
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (DE). THIEL, Joachim [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 140,
67435 Neustadt (DE). DIEHL, Volker [DE/DE]; Por-
tugieserring 43, 67158 Ellerstadt (DE).
- (30) Angaben zur Priorität: 101 15 277.9 28. März 2001 (28.03.2001) DE (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg
Dost Altenburg Geissler Isenbru, ck Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl- AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS EXTRACTION OF (METH)ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN GEWINNUNG VON (METH)ACRYLSÄURE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous extraction of (meth)acrylic acid from the reaction gas of catalytic gas phase oxidation. The inventive method comprises the following steps: (I) the reaction gas is quenched by evaporative cooling using a high-boiling solvent; (II) the (meth)acrylic acid is separated from the quenched reaction gas by absorption in the high-boiling solvent; (III) the solvent loaded with (meth)acrylic acid is split into a first partial flow (III A) mostly containing (meth)acrylic acid and a second partial flow (IIIB) mostly containing the solvent; (IV) flow (IIIB) is sent back to step (II); and (V) (meth)acrylic acid is extracted from flow (III A) by distillation, all remaining liquid flows produced in step (V) being sent back to step (I).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/076917 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden Verfahrensstufen vorgeschlagen: I Quenchen des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden Lösungsmittel, II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel, III rektifikative Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen ersten Teilstrom IIIA, der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie einen zweiten Teilstrom IIIB, der überwiegend das Lösungsmittel enthält, IV Rückführung des Stroms IIIB in die Verfahrensstufe II, V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA, wobei alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die Verfahrensstufe I zurückgeführt werden.

Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure durch Absorption von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation. Der Begriff (Meth)acrylsäure steht im folgenden für die Substanzen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

10 (Meth)acrylsäure wird überwiegend durch katalytische Gasphasenoxidation geeigneter Ausgangsstoffe, insbesondere von Propen und/oder Acrolein im Falle der Acrylsäure bzw. von Isobuten und/oder Methacrolein im Falle der Methacrylsäure, hergestellt.

Zur Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen der katalytischen
15 Gasphasenoxidation sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, darunter auch die Abtrennung durch Absorption in ein Lösungsmittel.

Aus DE-B 21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem
20 Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A 24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten, insbesondere bei
der destillativen Reinigung der (Meth)acrylsäure, der Anfall von Feststoffen in den
25 Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A 43 08 087 kann im Fall der Acrylsäure dieser Feststoffanteil reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt; dadurch erhöht sich das Aufnahmevermögen des Lösungsmittelgemisches für die schmutzbildenden Stoffe. Mit

steigender Polarität nimmt das Lösungsmittel jedoch zunehmende Mengen an Wasser mit auf; außerdem führt dies zu erhöhten Lösungsmittelverlusten über das Sauerwasser.

In Gegenwart von Lösungsmitteln bildet die Polyacrylsäure im Bereich höherer
5 Temperaturen, wie sie bei der Gewinnung von (Meth)acrylsäure nach dem gattungsgemäßen
Verfahren, insbesondere am untersten Sammelboden der Absorptionskolonne, im Abtriebs-
und Sumpfteil der Destillationskolonne sowie in den Wärmetauschern auftreten, einen an der
Oberfläche der Apparate fest haftenden Schmutz, der nur mit Laugen gelöst werden kann.
Analysen haben gezeigt, daß der Schmutz aus einer Mischung aus ca. 10 bis 50 Gew.-%
10 Poly(meth)acrylsäure, Rest Lösungsmittel, besteht.

Die DE-A 198 38 817 betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von
(Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation, das die
Verschmutzungsanfälligkeit in sämtlichen Apparaten, insbesondere den Anfall von nur
15 laugelöslchen Verschmutzungen weitgehend vermeidet und somit die Anlagenverfügbarkeit
und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert, mit folgenden Verfahrensschritten:

- (I) Quenchen des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden
Lösungsmittel,
- 20 (II) Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch
Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,
- (III) Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen
ersten Teilstrom (IIIA), der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie in
einen zweiten Teilstrom (IIIB), der überwiegend das Lösungsmittel enthält.
- 25 (IV) (Meth)acrylsäurefrei Strippen des Teilstroms IIIB mit Inertgas,
- (V) Rückführung des gereinigten Lösungsmittels aus Teilstrom IIIB in die
Absorptionsstufe II und

(VI) destillative Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus Teilstrom IIIA, wobei alle in Stufe VI anfallenden flüssigen Restströme in die Quenchstufe I zurückgeführt werden.

- 5 In bevorzugter Weise übersteigt dabei die Temperatur in jeder Verfahrensstufe nicht 155°C, bevorzugt 140°C, besonders bevorzugt 120°C.

Der Begriff flüssige Restströme bezeichnet alle im Verfahren anfallenden flüssigen Ströme außer dem Hauptproduktstrom.

10

Es wurde gefunden, daß bei der destillativen Gewinnung der (Meth)acrylsäure (Stufe VI) Oligomere entstehen, die über die flüssigen Restströme bislang in vorgeschaltete Apparate verschleppt wurden. Indem die Rückführung der flüssigen Restströme aus der destillativen Gewinnung (Stufe VI) in den flüssigen Lösungsmittelkreis vermieden wird, kann die Verschmutzung der vorgeschalteten Apparate weitgehend verhindert werden. Der Anfall an Oligomeren und somit der Feststoffanfall in den der Verfahrensstufe VI vorgeschalteten Apparaten ist beim Verfahren der DE-A 198 38 817 geringer; daher können bislang in den Verfahrensstufen II und IV notwendige Dual-Flow- bzw. Ventilböden durch höher hydrodynamisch belastbare Einbauten, beispielsweise Füllkörper oder Packungen, ausgetauscht werden.

15
20

In den der Destillation (Stufe VI des Verfahrens der DE-A 198 38 817) vorgeschalteten Apparaten bildet die (Meth)acrylsäure im Lösungsmittelstrom Di(meth)acrylsäure. Infolge des niedrigen Temperaturniveaus in sämtlichen der Destillation vorgeschalteten Apparaten kann die im Lösungsmittelstrom gebildete Di(meth)acrylsäure nicht wieder zu (Meth)acrylsäure zurückgespalten werden, mit der Folge von Produktverlusten.

25

In dem aus DE-A 198 38 817 bekannten Verfahren wird zwar die (Meth)acrylsäure im Stripper aus dem Lösungsmittel gestrippt, nicht jedoch die Di(meth)acrylsäure. Ein Teil des in

Verfahrensstufe V recycelten und Di(meth)acrylsäure enthaltenden Lösungsmittelstromes wird im bekannten Verfahren dazu benutzt, die (Meth)acrylsäure aus dem in Verfahrensstufe II anfallenden Sauerwasser extraktiv zurückzugewinnen. Dabei wird im Gegenzug zur Extraktion der (Meth)acrylsäure aus dem Sauerwasser in das Lösungsmittel die
5 Di(meth)acrylsäure aus dem Lösungsmittel in das Sauerwasser extrahiert. Das Sauerwasser enthält somit extrahierte Di(meth)acrylsäure, die zusammen mit dem Sauerwasser zur Verbrennung gelangt, was einem Verlust an Wertprodukt in der Größenordnung von etwa 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten (Meth)acrylsäure entspricht.

10 Diese Verluste können dadurch verhindert oder reduziert werden, indem erfindungsgemäß Di(meth)acrylsäure enthaltende Gasgemische auf erhöhte Temperaturen, insbesondere oberhalb von 160°C erwärmt werden, wobei die Rückspaltung zu (Meth)acrylsäure stattfindet.

15 Es war somit Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Verfügung zu stellen, das nicht nur die Verschmutzungsanfälligkeit sämtlicher Apparate in der Anlage reduziert, sondern darüber hinaus Produktverluste durch Diacrylsäurebildung weitgehend vermeidet und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter verbessert.

20

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden Verfahrensstufen:

- 25 I Quenchen des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem
hochsiedenden Lösungsmittel,
II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch
Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,
III Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen
30 ersten Teilstrom IIIA), der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie
einen zweiten Teilstrom IIIB), der überwiegend das Lösungsmittel enthält,

- 5 -

- IV Rückführung des Stroms IIIB) in die Verfahrensstufe II,
- V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA), wobei alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die Verfahrensstufe I zurückgeführt werden.

5

Die Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der (Meth)acrylsäure in der Verfahrensstufe III rektifikativ erfolgt.

10 Es wurde gefunden, daß eine rektifikative Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen hochsiedenden Lösungsmittels bei Temperaturen, die die im Verfahren der DE-A-198 38 817 definierte Maximaltemperatur von 155°C überschreiten, durchaus möglich ist, ohne daß dabei das Problem der Verschmutzung der Anlage auftritt, wenn die Bedingung eingehalten wird, daß alle in der destillativen (Gewinnung/Verfahrensstufe V im Verfahren der vorliegenden Erfindung) anfallenden flüssigen Restströme in die Quenchstufe I zurückgeführt werden.

15

Darüber hinaus wird gegenüber dem aus DE-A 198 38 817 bekannten Verfahren der Kompressor für das Kreisgas, das dort als Stripppgas zur Freistrippung des Lösungsmittelstroms von (Meth)acrylsäure eingesetzt wird (dort Verfahrensstufe IV) zu ca. 30 % entlastet, da im vorliegenden Verfahren die Stripppung entfällt.

20

Als hochsiedend werden vorliegend Lösungsmittel bezeichnet, deren Siedepunkt höher ist als der Siedepunkt des jeweils angestrebten Hauptprodukts (ca. 141°C für Acrylsäure bzw. ca. 161°C für Methacrylsäure, jeweils bei Normaldruck).

25

Ausgangsgemisch für das vorliegende Verfahren sind die Reaktionsgase aus der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen oder Vorstufen davon zu Methacrylsäure. Das Verfahren wird im folgenden für Acrylsäure beschrieben, es gilt jedoch analog auch für die Methacrylsäure.

Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure in Luft oder molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt.

Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische Oxidehydrierung, wie z.B. in Catalysis Today 24 (1995), 307 - 313 oder US-A-5 510 558 beschrieben; durch homogene Oxidehydrierung, wie z.B. in EP-A-0 253 409, EP-A-0 293 224, DE-A-195 08 558 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (95% Propen und 5% Propan) oder Propen aus einer konventionellen Propandehydrierung (99,5% Propen und 0,5% Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden, sowie Propen aus einer vorgeschalteten Propandehydrierung ohne vorherige Propan-/Propen-Trennung (20% Propen und 80% Propan).

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z.B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist salzbadgekühlte Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen die bei der Reaktion freiwerdenden Wärme sehr gut durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

- 7 -

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als Nebenkomponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Säuren und Aldehyde, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,01 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Summe aus Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 95 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 95 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Reaktionsgas, enthalten.

15

Die Verfahrensstufen zur Abtrennung der Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch werden im folgenden beschrieben:

Verfahrensstufe I

20

Das heiße Reaktionsgas wird durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases in das nicht verdampfte Lösungsmittel. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittels ein Reinigungsschritt für das Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die - bei Bedarf weiter eingedickt - entsorgt, z.B.

30

verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwersiedern im Lösungsmittelstrom. Das überdestillierte Lösungsmittel wird vorzugsweise dem beladenen Lösungsmittelstrom aus der Absorptionskolonne zugeführt.

5

Verfahrensstufe II

In der Verfahrensstufe II werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponenten aus dem Reaktionsgas durch Absorption in einem hochsiedenden Lösungsmittel abgetrennt.

10 Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfaßt, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Geeignete Lösungsmittel sind

15 hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A-43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat, zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester

20 der Benzoessäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoessäure-n-butylester, Benzoessäuremethylester, Benzoessäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkane, z.B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen

25 Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere.

Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25

30 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-%

Diphenyl und Diphenylether, wie z.B. das im Handel erhältliche Diphyl®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch. Dadurch reduziert sich die Verschmutzungsanfälligkeit der Anlagen.

5

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

10

Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Dual-Flow-Böden und/oder Ventilböden oder mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen bestückt ist, und die von oben mit Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel aus dem Quenchapparat werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d.h. erwärmtes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. Nach der Absorption befinden sich alle Schwersieder, der größte Teil der Acrylsäure sowie ein Teil der Leichtsieder im Lösungsmittel.

15

20

Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation davon abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas, im folgenden Kreisgas genannt, den Reaktionsstufen zugeführt. Der Luftstickstoff und ein Teil der nichtkondensierten Nebenkomponenten werden als Abgas ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

25

30

Verfahrensstufe III

In der Verfahrensstufe III wird der Sumpfstrom aus der Gegenstromabsorptionskolonne, der neben dem Lösungsmittel etwa 10 bis 40 Gew.-% (Meth)acrylsäure, alle Schwersieder sowie
5 einen Teil der Leichtsieder enthält, im oberen Bereich einer Rektifikationskolonne aufgegeben, und in der Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur von 165 bis 210°C, bevorzugt von 180 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 190 bis 195°C und entsprechenden Drücken von 100 bis 500 mbar, bevorzugt 180 bis 350 mbar und besonders bevorzugt 250 bis
10 290 mbar in einen Kopfstrom aufgetrennt, der überwiegend, d.h. etwa 70 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäure, alle Leichtsieder, einen Teil der Schwersieder sowie Reste des Lösungsmittels enthält und einen Sumpfstrom, der überwiegend das Lösungsmittel und geringe Anteile, von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält. Der Kopfstrom IIIA) wird zur destillativen Gewinnung der (Meth)acrylsäure (Verfahrensstufe V) weitergeleitet, und der Sumpfstrom IIIB) wird in der Verfahrensstufe IV in die Absorptionsstufe II
15 zurückgeführt, d.h. auf die Gegenstromabsorptionskolonne in den oberen Bereich aufgegeben.

Bezüglich der trennwirksamen Einbauten in die Rektifikationskolonne gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Es können gleichermaßen Siebböden, Dual-Flow-Böden,
20 Ventilböden, Füllkörper oder Packungen eingesetzt werden, bevorzugt jedoch Dual-Flow-Böden.

Die destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus Teilstrom IIIA erfolgt bevorzugt in folgenden Verfahrensschritten:

25 V-I Abtrennung eines Reststroms (a), der neben (Meth)acrylsäure die Leichtsieder, sowie einen Teil der Mittelsieder und einen Teil der Schwersieder enthält, sowie eines Teilstroms (b), der vollständig oder nahezu vollständig frei von Leichtsiedern ist und

V-II Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Teilstrom (b).

Die Abtrennung der Acrylsäure aus Strom IIIA (Stufe V) erfolgt destillativ, wobei grundsätzlich jede Art von Destillationskolonnen verwendet werden kann. Vorteilhafterweise wird hierzu eine Trennblechkolonne mit zwei Kondensatoren und einem Verdampfer verwendet. Als Einbauten eignen sich in besonderem Maße Dual-Flow-Böden. Die Dual-
5 Flow-Böden sorgen für die notwendige Benetzung der Kolonnenwände mit stabilisierter Flüssigkeit. Unterstützt wird diese Benetzung durch Sprühdüsen, die sonst trockene Flächen (z.B. die Haube am Kolonnenkopf) mit stabilisierter Flüssigkeit benetzen.

Der Teilstrom IIIA wird kondensiert und läuft durch die Kolonne V-I abwärts. Im Gegenzug
10 steigt Dampf, vorwiegend dampfförmige Acrylsäure, aus dem Sumpf nach oben und strippt dabei die Leichtsieder aus der Flüssigkeit, so daß der im Sumpf ankommende Flüssigkeitsstrom (b) nahezu leichtsiederfrei ist. Bei der Strippung bleiben dagegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit und reduzieren die Polymerisationsneigung der Acrylsäure während des Strippvorgangs.

15

Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Kondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom (a) abgezogen. Da dieser Strom aber noch Acrylsäure enthält, wird dieser aus der Destillationsstufe V vorteilhafterweise nicht verworfen, sondern in die Quenchstufe I oder die Absorptionsstufe II zurückgefahren.

20

Die bevorzugten Betriebsparameter in der Abtriebskolonne (Verfahrensstufe V-I) sind:

Kopfdruck < 300 mbar, insbesondere < 200 mbar, besonders bevorzugt < 150 mbar,
Sumpftemperatur < 150°C, insbesondere < 140°C, besonders bevorzugt < 130°C und
Acrylsäurekonzentration im Sumpf von 5% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20% bis
25 35% Gew.-%.

Die Gewinnung der Acrylsäure aus dem Teilstrom b erfolgt bevorzugt durch Auftrennen des Teilstroms b in einen ersten, Rohacrylsäure enthaltenden Teilstrom, der gegebenenfalls weiter

gereinigt werden kann, sowie einen Teilstrom c. Die Verfahrensstufe V-II erfolgt bevorzugt destillativ in einer Auftriebskolonne.

Bevorzugt haben die Abtriebskolonne für die Verfahrensstufe V-I und die Auftriebskolonne für die Verfahrensstufe V-II einen gemeinsamen Sumpf. Der als Ergebnis der Verfahrensstufe VI-I im gemeinsamen Sumpf von Abtriebs- und Auftriebskolonne anfallende Teilstrom b wird in Verfahrensstufe VI-II in der Auftriebskolonne aufgetrennt. Dabei fällt im Kolonnensumpf ein Teilstrom c an, der vorwiegend das Lösungsmittel enthält und der, gegebenenfalls nach einer Reinigung, insbesondere durch Verdampfung in einem Quench, in die Absorptionsstufe rezirkuliert wird. In der Auftriebskolonne steigt der vollständig oder nahezu vollständig von Leichtsiedern freie Dampf nach oben, wobei die Mittelsieder und Schwersieder durch den flüssigen Rücklauf aus dem Dampf ausgewaschen werden. Am Kolonnenkopf wird der Brüden kondensiert, ein Teil wird am Kopf als Produkt abgezogen, der Rest ist flüssiger Rücklauf. Das Produkt ist Acrylsäure, die weitgehend frei ist von Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern. Diese Acrylsäure wird Roh-Acrylsäure genannt.

Die in Stufe V erhaltene Roh-Acrylsäure enthält, jeweils bezogen auf die Roh-Acrylsäure, vorzugsweise 98 bis 99,8 Gew.-%, insbesondere 98,5 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure und 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% Verunreinigungen, wie z.B. Essigsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Diese Acrylsäure kann, sofern die Anforderungen an ihre Reinheit nicht sehr hoch sind, gegebenenfalls bereits zur Veresterung verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des nahezu Acrylsäure-freien Lösungsmittel (aus Stufe IV) extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom aus der Sauerwasserextraktion kann, was insbesondere bei Vorhandensein von Umweltschutzauflagen erforderlich sein kann, eingeengt werden, bevor er verbrannt wird.

Besonders bevorzugt wird jedoch die Verfahrensstufe V, d.h. die destillative Gewinnung der Acrylsäure aus dem Kopfstrom aus der Verfahrensstufe III. in einer Trennwand- oder in einer Multishaftkolonne, wie in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A 100 02 806 beschrieben, durchgeführt.

5

Der Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Es zeigen im einzelnen:

10

Figur 1 die schematische Darstellung einer Anlage nach dem Stand der Technik und

Figur 2 die schematische Darstellung einer Anlage nach der Erfindung.

15 Im folgenden wird zunächst als Vergleichsbeispiel die Gewinnung von Acrylsäure nach dem herkömmlichen Verfahren in einer Anlage entsprechend Figur 1 beschrieben:

Ein Gasstrom aus der Gasphasenoxidation zu Acrylsäure von 2900 NI/h, einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 1,6 bar mit den Hauptkomponenten (jeweils in Gew.-%)

Stickstoff (75),

20 Sauerstoff (3),

Acrylsäure (12),

Wasser (5),

CO (1), CO₂ (3), Rest. d.h. weitere Komponenten (1).

25 wurde in einem Venturiquench 1 durch direkten Kontakt mit im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachten Schlitzten eingedüster Quenchflüssigkeit (140 - 150°C) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-

Dimethylphthalat, Rest andere Komponenten auf eine Temperatur von 150°C abgekühlt. Anschließend wurde in einem nachgeschalteten Tropfenabschneider (Vorlagebehälter mit oben weggeführtem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden
5 Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeführten Quenchflüssigkeit wurde dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wurde und schwersiedende Nebenkomponenten, die verbrannt wurden, zurückblieben.

10 Die eine Temperatur von ca. 150°C aufweisende Gasphase wurde in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne 2 geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm; drei Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füllkörperzonen waren von unten nach oben wie folgt thermostatiert: 90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone waren durch einen
15 Kaminboden getrennt; die Füllkörper waren Metallwendeln aus Edelstahl mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wurde das Absorptionsmittel zugeführt und dem Gegenstrom von 2900 g/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und Rest aus anderen Komponenten zusammengesetzten, mit einer
20 Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittels, ausgesetzt.

Das in der Absorptionskolonne 2 die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wurde in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten z.B. Wasser und Essigsäure,
25 durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurde ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionkolonne 2 mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne 2 rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgte unterhalb der obersten Füllkörperzone vom dort angebrachten Kaminboden. Das Verhältnis von
30 rückgeführten zu abgezogenem Sauerwasser betrug 200 g/g. Das entnommene Sauerwasser

enthielt neben 97,5 Gew.-% Wasser auch noch 0,8 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in der DE-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. 1600 NI/h des die Absorptionskolonne 2 letztlich verlassenden Gasstromes wurden als Kreisgas in die Propenoxidation rückgeführt. Der Rest wurde verbrannt.

5

Der Ablauf der Absorptionkolonne 2 wurde auf einen Zwangsumlaufentspannungsverdampfer 5 gegeben, der bei 60 mbar und 105°C betrieben wurde. Dabei wurde ein mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom von 5230 g/h (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%: Lösungsmittel 61, Acrylsäure 30, Essigsäure 8118ppm, Maleinsäureanhydrid 2000 ppm) in einen ersten Teilstrom IIIA von 2160 g/h, der überwiegend Acrylsäure enthielt (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%, : Lösungsmittel 20, Acrylsäure 77 und Essigsäure 0,22) sowie einen zweiten Teilstrom IIIB von 3070 g/h, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt (Hauptkomponenten jeweils in Gew.-% : Lösungsmittel 83, Acrylsäure 5, und Essigsäure 636 ppm) aufgetrennt.

15

Der Teilstrom IIIB wurde auf den Kopf der Strippkolonne 3 aufgegeben. Als Strippgas wurde ein Luftstrom von 600 NI/h eingesetzt. Auf den Kopf der Strippkolonne 3 wurde der Teilstrom IIIB aus dem Verdampfer gegeben; die Strippkolonne 3 diente hier Abreinigung des Lösungsmittels von Acrylsäure (Verfahrensstufe IV). Das von Acrylsäure gereinigte Lösungsmittel wurde aus dem Sumpf der Strippkolonne 3 abgezogen und zum Kopf der Absorptionskolonne 2 rezirkuliert. Der Diacrylsäuregehalt im Lösungsmittel betrug 2,0 Gew. %.

20

Der im Verdampfer 5 anfallende Teilstrom IIIA wurde in einem Wärmetauscher 6 bei 100 mbar kondensiert und das Kondensat wurde auf den 28. Boden der zweigeteilten Rektifikationskolonne 4, und zwar deren Abtriebsteil, zugeführt. Im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 fand die Verfahrensstufe VI-I statt, d.h. aus dem Teilstrom IIIA wurden mit Acrylsäuredampf im Gegenstrom die Leichtsieder ausgestrippt, wogegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit verblieben. Aus dem Sumpf des Abtriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein nahezu leichtsiederfreier Strom b

30

(Hauptkomponenten in Gew.-% : Lösungsmittel 28, Acrylsäure 71, Essigsäure 721 ppm, Maleinsäureanhydrid 4026 ppm). Der Teilstrom b wurde dem gemeinsamen Verdampfer 7 des Abtriebsteils und des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 zugeführt, aus dem Verdampfer 7 wurde ein Reststrom c abgezogen (480 g/h, Hauptkomponenten, in Gew.-%: Lösungsmittel 87, Acrylsäure 10, Maleinsäureanhydrid 7000 ppm) und dem Venturiquench 1 zugeführt. Der die Roh-Acrylsäure enthaltende Brüdenstrom aus dem Verdampfer 7 wurde zwecks Gewinnung der Acrylsäure (Verfahrensstufe VI-II) dem Auftriebsteil der Rektifikationskolonne 4 zugeführt und durch den Acrylsäurerücklauf von Mittelsiedern und Schwersiedern gereinigt. Am Kopf des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein Strom von 420 g/h des Hauptprodukts Acrylsäure abgezogen, der noch 1500 ppm Essigsäure und 50 ppm Maleinsäureanhydrid enthielt. Der Brüden aus dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4, dem Apparat in dem die Verfahrensstufe VI-I stattfand, wurde als Reststrom a mit 95 Gew.-% Acrylsäure, 0,8 Gew.-% Lösungsmittel und 3,6 Gew.-% Essigsäure kondensiert und ebenfalls dem Venturiquench 1 zugeführt.

15

Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des in Verfahrensstufe V rezirkuliertem Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 2,6 Gew.-%.

Ein Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden, in Verbindung mit Figur 2, beschrieben.

20

Die Verfahrensstufen I und II waren gegenüber dem Verfahren aus dem Stand der Technik unverändert. Abweichend davon wurde die Sumpfflüssigkeit aus der Absorptionskolonne II auf eine Rektifikationskolonne III in deren oberen Bereich aufgegeben, in der in der Verfahrensstufe III die Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen Kopfstrom, der überwiegend, d.h. 70 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, alle Leichtsieder und einen Teil der Schwersieder sowie Reste des Lösungsmittels und einen Sumpfstrom, der den überwiegenden Teil des Lösungsmittel und Restanteile von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthielt, durchgeführt wurde. Die Rektifikationskolonne war mit 9 Dual-Flow-Böden ausgestattet und sie wurde bei einer Sumpftemperatur von 195°C betrieben. Der flüssige Sumpfstrom IIIB) enthielt 0,8 Gew.-% Diacrylsäure und wurde im Verfahrensschritt

30

IV in die Absorptionsstufe II rezykliert. Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des in Verfahrensstufe IV rezyklierten Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 1,0 Gew.-%.

- 5 Der dampfförmige Kopfstrom IIIA) wurde zur Destillation, Verfahrensstufe V, weitergeleitet, die wie im Vergleichsbeispiel gestaltet und unter gleichen Prozeßbedingungen betrieben wurde und zu einem Produkt mit gleicher Qualität wie im Vergleichsbeispiel führte.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren konnten somit durch die hohe Sumpftemperatur im Verfahrensschritt III die Acrylsäureverluste über das Sauerwasser in Form von Diacrylsäure mehr als halbiert werden. Für das Gesamtverfahren bedeutet das eine Erhöhung der Produktausbeute von 0,5%. Da Acrylsäure in Produktionsanlagen im 100.000 Jahrestonnen-Maßstab erzeugt wird, stellt die Erhöhung der Produktausbeute um 0,5% einen signifikanten wirtschaftlichen Vorteil dar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus dem
5 Reaktionsgas einer katalytischen Gasphasenoxidation mit folgenden
Verfahrensstufen:
- I Quenchen des Reaktionsgases durch Siedekühlung mit einem
hochsiedenden Lösungsmittel,
 - 10 II Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch
Absorption in das hochsiedende Lösungsmittel,
 - III Auftrennung des mit (Meth)acrylsäure beladenen Lösungsmittels in einen
ersten Teilstrom IIIA), der überwiegend (Meth)acrylsäure enthält sowie
einen zweiten Teilstrom IIIB), der überwiegend das Lösungsmittel enthält,
 - 15 IV Rückführung des Stroms IIIB) in die Verfahrensstufe II,
 - V destillative Gewinnung der (Meth)acrylsäure aus dem Strom IIIA), wobei
alle in Verfahrensstufe V anfallenden flüssigen Restströme in die
Verfahrensstufe I zurückgeführt werden,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III rektifikativ erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in
einer Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 165 bis
210°C durchgeführt wird.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in
einer Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 180 bis
200°C durchgeführt wird.
- 30
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe III in
einer Rektifikationskolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 190 bis
195°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensstufe III eine Rektifikationskolonne mit Dual-Flow-Böden eingesetzt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe V in einer Multishaft-Kolonne durchgeführt wird.

FIG. 1

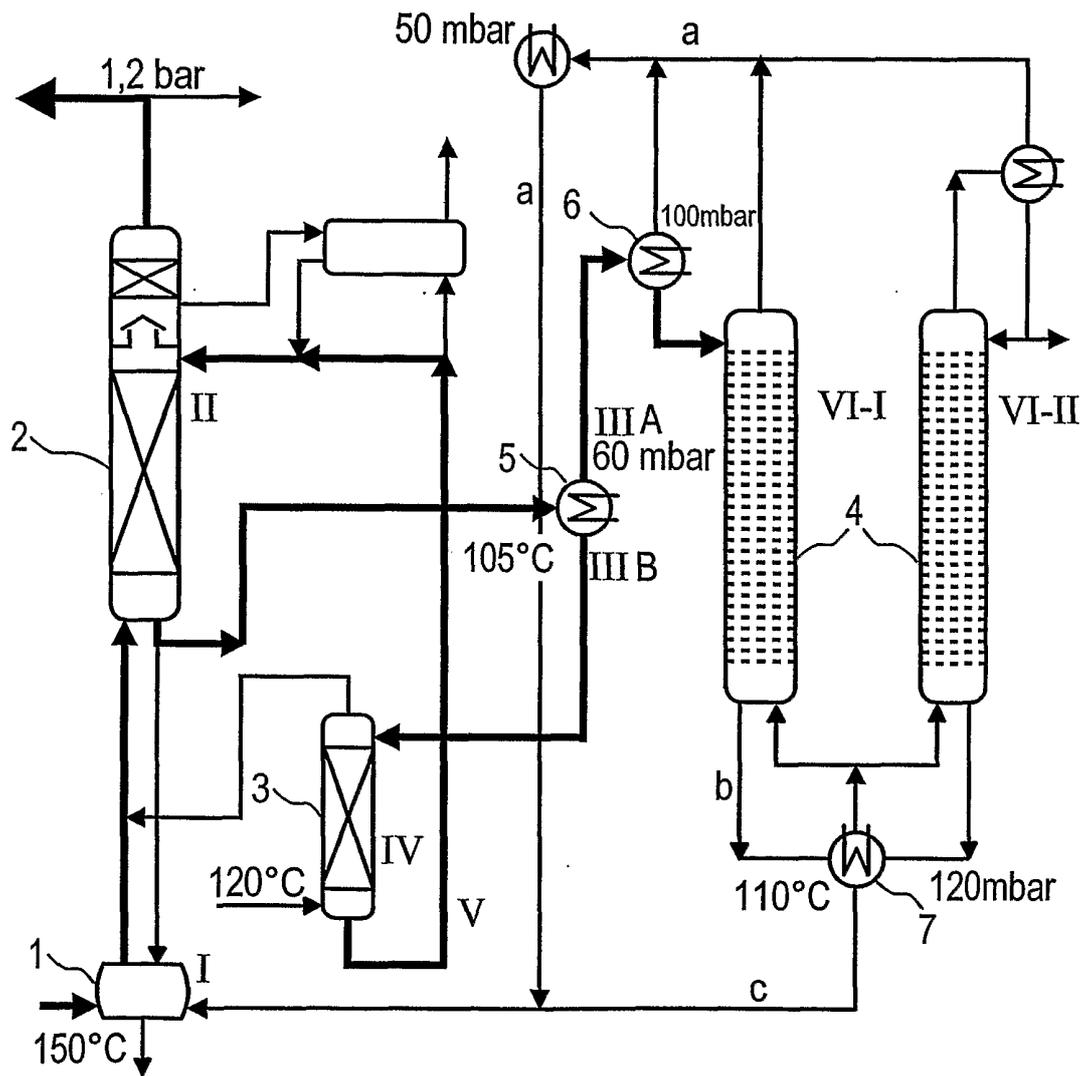
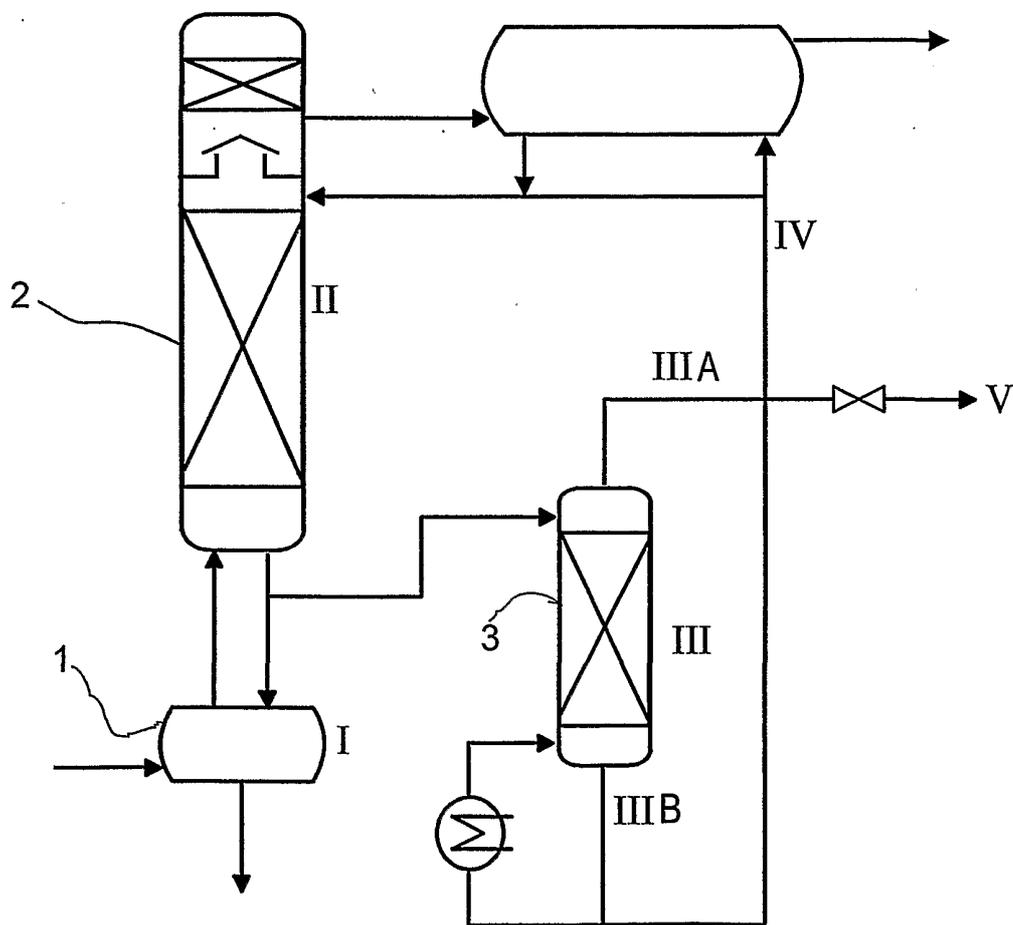


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 02/03522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 38 817 A (BASF AG) 2 March 2000 (2000-03-02) cited in the application column 1, line 51 -column 2, line 17; claims	1-6
A	US 5 855 743 A (HAMMON ULRICH ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) column 3, line 36 - line 62	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2002

Date of mailing of the international search report

30/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03522

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19838817	A	02-03-2000	DE 19838817 A1	02-03-2000
			CN 1247186 A	15-03-2000
			EP 0982289 A2	01-03-2000
			US 2001007043 A1	05-07-2001
<hr/>				
US 5855743	A	05-01-1999	DE 19501326 A1	25-07-1996
			CA 2167454 A1	19-07-1996
			CN 1148586 A ,B	30-04-1997
			CZ 9600147 A3	15-04-1998
			DE 59600212 D1	02-07-1998
			DK 722926 T3	12-10-1998
			EP 0722926 A1	24-07-1996
			ES 2116791 T3	16-07-1998
			JP 8239342 A	17-09-1996
			SG 54107 A1	16-11-1998
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03522

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 38 817 A (BASF AG) 2. März 2000 (2000-03-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 17; Ansprüche	1-6
A	US 5 855 743 A (HAMMON ULRICH ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 62	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03522

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19838817	A	02-03-2000	DE 19838817 A1	02-03-2000
			CN 1247186 A	15-03-2000
			EP 0982289 A2	01-03-2000
			US 2001007043 A1	05-07-2001
<hr/>				
US 5855743	A	05-01-1999	DE 19501326 A1	25-07-1996
			CA 2167454 A1	19-07-1996
			CN 1148586 A ,B	30-04-1997
			CZ 9600147 A3	15-04-1998
			DE 59600212 D1	02-07-1998
			DK 722926 T3	12-10-1998
			EP 0722926 A1	24-07-1996
			ES 2116791 T3	16-07-1998
			JP 8239342 A	17-09-1996
			SG 54107 A1	16-11-1998
<hr/>				