

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 240 552 A1

4(51) C 08 J 11/02  
C 07 C 7/04  
C 08 F 16/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 08 J / 280 085 1 (22) 29.08.85 (44) 05.11.86

---

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD  
(72) Mooz, Birgit, Dipl.-Ing.; Mey, Eva-Maria, Dipl.-Chem.; Krahner, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Lemnitzer, Bernd, Dipl.-Chem., DD

---

(54) Verfahren zur Aufarbeitung der Mutterlauge der Polyvinylacetat-Verseifung

---

(57) Verfahren zur Aufarbeitung der Mutterlauge der Polyvinylacetat-Verseifung, das aus Methanol, Methylacetat, Kohlenwasserstoff der Kettenlänge C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> sowie in geringen Anteilen gelöstem Natriumacetat, Polyvinylalkohol und Essigsäure besteht, so daß der Kohlenwasserstoff in hoher Ausbeute zurückgewonnen wird, ohne daß Betriebsstörungen durch Korrosionsprobleme, Schaumbildung und Verunreinigung auftreten. Das Verfahren ist gekennzeichnet dadurch, daß die flüchtigen Bestandteile durch Verdampfung abgetrennt werden und über Destillation und anschließende Extraktion mit relativ geringen Mengen Wasser ein Methylacetat-Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird, das in einer weiteren Destillation in den Kohlenwasserstoff und Methylacetat zerlegt wird. Auf diese Weise können 90–95 % des Kohlenwasserstoffs zurückgewonnen und wiederum zur Verseifung von Polyvinylacetat eingesetzt werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

### **Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Herstellung von Polyvinylalkohol anfallenden kohlenwasserstoffhaltigen Mutterlauge, in der in geringem Maße Natriumacetat, Polyvinylalkohol und Essigsäure gelöst sind, dadurch gekennzeichnet, daß die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge in einem Verdampfungsapparat durch Eindampfen von den genannten Feststoffen und der Essigsäure abgetrennt, die Brüden einer Destillationskolonne zugeführt, das den gesamten Kohlenwasserstoff sowie Methanol und Methylacetat enthaltende Kopfprodukt als ternäres Azeotrop durch Extraktion mit Wasser in einer Menge von 50 bis 200 Ma-%, bezogen auf die gesamte Kopfproduktmenge, in eine Wasserphase, die Methanol und einen Teil des Methylacetats enthält sowie eine wasserfreie Phase, bestehend aus der Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffs und dem geringeren Teil des Methylacetats aufgetrennt, die kohlenwasserstoffreiche Phase durch Destillation in reinen Kohlenwasserstoff als Sumpfprodukt und ein binäres Azeotrop, bestehend aus Methylacetat und Kohlenwasserstoff, als Kopfprodukt zerlegt wird.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auftrennung der bei der alkalischen Umesterung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol entstehenden Mutterlauge, die aus Methanol, Methylacetat, Kohlenwasserstoff der Kettenlänge C5-C10 sowie in geringen Anteilen gelöstem Natriumacetat, Polyvinylalkohol und Essigsäure besteht.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, bei der alkalischen Umesterung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol einen inerten Kohlenwasserstoff als Fällungsmittel für den Polyvinylalkohol einzusetzen. Man erhält nach Abtrennung des Polyvinylalkohols von der Mutterlauge ein Filtrat, das einen niederen aliphatischen Alkohol, bzw. Methanol, Methylacetat, den inerten aliphatischen Kohlenwasserstoff, sowie in geringen Mengen darin gelöst, Essigsäure, Natriumacetat und Polyvinylalkohol enthält. Zur Aufarbeitung des Filtrats werden die folgenden Verfahren vorgeschlagen.

Nach der DE-AS 1025624 wird empfohlen, den Kohlenwasserstoff durch Gravitationsabscheidung abzutrennen. Ein derartiges Verfahren ist nur bei Einsatz hochviskoser paraffinischer Kohlenwasserstoffe sinnvoll, wenn sich die Lösungsmittelkomponenten schon im Reaktionsgemisch entmischen.

In der japanischen Patentschrift JP-PS 7374508 wurde ein Paraffin, Methylacetat und Methanol enthaltende Verseifungslösung durch Extraktion mit Methanol aufgetrennt. Hierzu sind jedoch große Mengen Methanol als Extraktionsmittel erforderlich, um eine Schichttrennung zu erreichen. Die Lösung ist nur für höhere Paraffine mit größerer Dichte und größerer Mischungslücke im System Methanol-Methylacetat-Paraffin sinnvoll.

Nach der japanischen Patentschrift JP-PS 7367383 erreicht man eine erleichterte Schichttrennung durch Erhitzen des Filtrats. Die entstehende trübe Paraffinschicht wurde mit natriumsulfathaltigem Wasser extrahiert. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist, daß im Filtrat gelöster Polyvinylalkohol beim Erwärmen zur Schaumbildung und damit zur starken Beeinträchtigung der Abtrennbarkeit des Paraffins führt. Um durch Erwärmung eine Auftrennung des Filtrats in zwei Schichten zu erreichen, sind außerdem merkliche Dichteunterschiede zwischen Paraffin und den anderen Lösungsmitteln erforderlich.

Nach der SU-PS 211091 erreicht man eine Auf trennung in zwei Schichten durch Zusatz geringer Mengen Wasser. Die obere, paraffinhaltige Schicht wird wiederum bei der Umesterung eingesetzt. Hierbei entstehen wiederum Schaumprobleme durch den im Filtrat fein aufgeschämmten bzw. gelösten Polyvinylalkohol. Die Paraffinschicht ist mit einem merklichen Anteil Methylacetat verunreinigt, der sich bei den nächsten Umesterungen noch erhöht und störend bemerkbar macht.

Wesentlicher Nachteil der meisten bekannten Verfahren ist, daß die Verunreinigungen wie Natriumacetat, Polyvinylalkohol und Säure bzw. Natronlauge durch den gesamten Aufarbeitungsprozeß gelangen. Das kann zu Korrosionsproblemen aber auch zu Betriebsstörungen, verursacht durch Schaumbildung und stärkere Verunreinigung der Apparate, führen. Außerdem würde sich das mit den Lösungsmitteln Methanol und Paraffin in den Produktionsprozeß zurückgeföhrte Natriumacetat mit der Zeit aufkonzentrieren, zu einer stärkeren Versalzung des Polyvinylalkohols und damit zu einem Qualitätsverlust führen.

### **Ziel der Erfindung**

Die Erfindung hat das Ziel, das bei der Umesterung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol entstehende kohlenwasserstoffhaltige Filtrat so aufzuarbeiten, daß der Kohlenwasserstoff in hoher Ausbeute zurückgewonnen wird, ohne daß Betriebsstörungen durch Korrosionsprobleme, Schaumbildung und Verunreinigungen auftreten.

## Darstellung des Wesens der Erfindung

### Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung des Filtrats der Polyvinylacetatumesterung zu entwickeln, das aus einem homogenen Gemisch aus in etwa gleichen Anteilen vorliegenden wasserlöslichen (Methanol) und wasserunlöslichen (Methylacetat, Kohlenwasserstoff der Kettenlänge C5–C10) Substanzen mit gleichem Siedebereich und ähnlicher Dichte besteht, in dem in geringem Umfang (<2%) Feststoffe (Natriumacetat, Polyvinylalkohol) sowie Essigsäure gelöst sind. Dabei sollen die Hauptbestandteile so aufgetrennt werden, daß insbesondere der Kohlenwasserstoff in reiner Form in den Prozeß zurückgeführt werden kann. Die korrodierend wirkende Essigsäure sowie die gelöst vorliegenden Feststoffe Polyvinylalkohol und Natriumacetat sind möglichst frühzeitig abzutrennen.

### Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge in einem Verdampfungsapparat durch Eindampfen von den Feststoffen und der Essigsäure abgetrennt, die Brüden einer Destillationskolonne zugeführt, das den gesamten Kohlenwasserstoff sowie Methanol und Methylacetat enthaltende Kopfprodukt als ternäres Azeotrop durch Extraktion mit Wasser in einer Menge von 50 bis 200 Ma.-%, bezogen auf die gesamte Kopfproduktmenge, in eine Wasserphase, die Methanol und eine Teil des Methylacetats enthält, sowie eine wasserfreie Phase, bestehend aus der Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffs und dem geringeren Teil an Methylacetat aufgetrennt, die kohlenwasserstoffreiche Phase durch Destillation in reinen Kohlenwasserstoff als Sumpfprodukt und ein binäres Azeotrop, bestehend aus Methylacetat und Kohlenwasserstoff als Kopfprodukt zerlegt wird.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die die Aufarbeitung der Mutterlauge belastenden Feststoffe sowie die auch in geringen Konzentrationen korrodierend wirkende Essigsäure bereits bei der ersten Verfahrensstufe entfernt. Zur Verdampfung kann ein Rotationsdünnsschichtverdampfer eingesetzt werden. Die Abtrennung der Essigsäure und der Feststoffe über Verdampfer ist für die Aufarbeitung der bei der Polyvinylalkoholherstellung anfallenden Mutterlauge ungewöhnlich. Im allgemeinen werden diese Stoffe in einer Wasserdampfdestillation gelöst und verworfen, wodurch eine große Menge verunreinigtes Wasser anfällt. Diese Wasserdampfdestillation ist wegen des in der Mutterlauge enthaltenen Kohlenwasserstoffs nicht möglich.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch die Destillation der Brüden die vom Kohlenwasserstoff zur trennende Stoffmenge beträchtlich reduziert, indem im Sumpf ein großer Teil des Methanols bereits abgetrennt wird. Dadurch wird die für die Extraktion notwendige Extraktionsmittelmenge beträchtlich verringert.

Es zeigte sich überraschenderweise, daß Wasser als Extraktionsmittel geeignet ist und auch das nur gering wasserlösliche Methylacetat mit ausgewaschen wird. Die erforderliche Wassermenge ist für eine Extraktion unerwartet gering, zumal außergewöhnlich große Anteile des zu extrahierenden Stoffgemisches (40–50% des Lösungsmittelgemisches) abgetrennt werden.

Das in der sich an die Extraktion anschließenden Destillation der kohlenwasserstoffreichen Phase entstehende Sumpfprodukt ist reiner Kohlenwasserstoff. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich 90–95% der eingesetzten Kohlenwasserstoffmenge zurückgewinnen und in der Polyvinylalkoholproduktion wieder einsetzen. Die im Kopf der Destillation anfallende Menge des binären Azeotrops ist als Lösungsmittelgemisch in der Lackindustrie einsetzbar. Da auch alle anfallenden kohlenwasserstofffreien Rest- und Zwischenprodukte der Verdampfung, Destillation und Extraktion nach bekannten Verfahren aufgearbeitet und wiederverwendet werden können, ist eine nahezu vollständige Nutzung der in der Mutterlauge enthaltenen Lösungsmittel möglich.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll der Gegenstand der Erfindung näher erläutert werden. Alle Prozentangaben sind in Massenprozent angegeben.

### Ausführungsbeispiel 1

#### 1000g Mutterlauge der Zusammensetzung

Methanol	57,5 %
Methylacetat	20,6 %
Hexan	20,2 %
Essigsäure	0,5 %
Feststoffe	1,2 % (Natriumacetat, Polyvinylalkohol)

werden gleichmäßig entsprechend der Verdampfungsleistung einem Laborrotationsdünnsschichtverdampfer zugeführt und soweit eingedampft, daß der Rückstand noch fließfähig ist und in einem Kolben aufgefangen werden kann.

Zusammensetzung von Brüden und Rückstand:

	Brüden	Rückstand
Menge	985 g	115 g
Methanol	54,0 g	84,7
Methylacetat	23,2 %	1,0 %
Hexan	22,8 %	
Essigsäure		3,9 %
Feststoffe	-	10,4 %

Die Destillation der Brüden erfolgte in einer Laborglockenbodenkolonne. Zulaufmenge: 400 ml/h = 320 g/h.  
Abgehende Stoffströme:

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Menge in g/h	140	180
Zusammensetzung:		
Methanol	16,8 %	83,0 %
Methylacetat	30,9 %	17,0 %
Hexan	52,3 %	

Da das Sumpfprodukt nach herkömmlichen Verfahren auftrennbar ist, wurde diese Auftrennung nicht weiter untersucht. Das Kopfprodukt wurde gesammelt, um es einem Labordrehzscheibenextraktor zuzuführen. Als Extraktionsmittel wird Wasser eingesetzt, welches zunächst im Extraktor als kontinuierliche Phase vorgelegt wird und dann in einer Menge von 500g/h mittels Dosierpumpe von oben zudosiert wird.

Das in der Kolonne anfallende Kopfprodukt wird mittels Dosierpumpe von unten in den Extraktor gedrückt. Die zulaufende Menge betrug 1125g/h. Es werden eine kohlenwasserstoffreiche leichte Phase als Raffinat und die wässrige schwere Phase als Extrakt abgenommen.

	Raffinat	Extrakt
Menge in g/h	850	775
Zusammensetzung:		
Methanol	-	24,4 %
Methylacetat	30,6 %	11,3 %
Hexan	69,4 %	-
Wasser	-	64,3 %

In einer Laborglockenbodenkolonne wird aus der Raffinatphase das Hexan im Sumpf zurückgewonnen. Als Kopfprodukt fällt das binäre Azeotrop Methylacetat-Hexan an.

Zulaufmenge zur Kolonne: 300g/h siedend flüssig

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Menge in g/h	132	168
Zusammensetzung:		
Methylacetat	69,0 %	0,2 %
Hexan	31,0 %	99,8 %

Die im Sumpf abnehmbare Hexanmenge beträgt ca. 95% der im Filtrat vorhandenen Menge und kann wieder für die Verseifung des Polyvinylacetats eingesetzt werden.

### Ausführungsbeispiel 2

Die Zusammensetzung und die dem Verdampfer zugeführte Menge der Mutterlauge entsprechen dem Ausführungsbeispiel 1. Auch bei der Destillation der Brüden wurden keine Veränderungen vorgenommen.

Die sich anschließende Extraktion wurde mit größerer Extraktionsmittelmenge gefahren.

— Dem Extraktor zugeführte Kopfproduktmenge: 1125g/h;

    Zusammensetzung wie Ausführungsbeispiel 1

— Zugeführte Wassermenge: 2000g/h

Dem Extraktor wurden folgende Stoffströme entnommen:

	Raffinat	Extrakt
Masse in g/h	654	2470
Zusammensetzung:		
Methanol	-	7,7 %
Methylacetat	10 %	11,4 %
Hexan	90 %	-
Wasser	-	80,9 %

Auch hier wurde das anfallende Raffinat in der erwähnten Kolonne destilliert, wobei folgende Konzentrationen erreicht werden:

Zulaufmenge: 400g/h

	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Massenstrom	59 g/h	341 g/h
Methylacetat	67,8 %	0,2 %
Hexan	32,2 g	99,8 %