(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. Juli 2014 (03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/102308 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 75/23 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/078027

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Dezember 2013 (27.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12199609.4 28. Dezember 2012 (28.12.2012) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **SIGWART, Christoph**; 352-4, Soho-dong, Jeollanam-do, Yeosu-City, Jeollanam-do 550-060 (KR). **VONEND, Jutta**; Wasserhohl 43, 67098 Bad Dürkheim (DE). **DE RUITER, Cornelis Hendricus**; Eschkopfstraße 7, 68163 Mannheim (DE). **KREINER, Annette**; Eppsteiner Weg 5, 67133 Maxdorf (DE). **ERBES, Jörg**; Jollystraße 33, 76137 Karlsruhe (DE). **KORTEKAMP, Tobias**; E7, 27, 68159 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER - KINZEBACH**; Im Zollhof 1, 67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

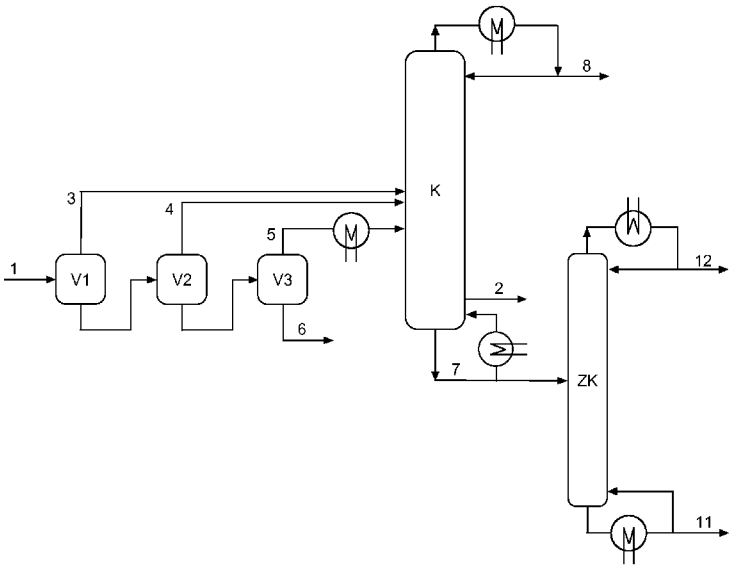
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING A RECYCLE STREAM FROM A SYSTEM FOR PRODUCING POLYARYLENE ETHER SULFONES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUFREINIGUNG EINES RECYCLE-STROMES AUS EINER ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON POLYARYLENETHERSULFONEN

Fig. 1



(57) Abstract: Porposed is a method for purifying a recycle stream (1) from a system for producing polyarylene ether sulfones by the polycondensation of aromatic bis-halogen compounds and aromatic bisphenols or salts thereof in the presence of at least one alkali metal- or ammonium carbonate or -hydrogen carbonate in an N-alkyl-2-pyrrolidone as a solvent, containing - 60 to 90% by weight water, -10 to 40% by weight N-alkyl-2-pyrrolidone and, as a specification-detrimental impurity, up to 5000 ppm by weight of the alkyl succinimide corresponding to the N-alkyl-2-pyrrolidone and, in addition, up to 1000 ppm by weight additional high boilers relative to N-alkyl-2-pyrrolidone, in particular inorganic salts, each relative to the total weight of the recycle stream (1), the sum of the components being 100% by weight, to obtain a purified N-alkyl-2-pyrrolidone stream (2) that can be fed back into the system for producing polyarylene ether sulfones by purification by distillation in a purification column (K) which is characterized in that a prepurification step by evaporation in one or more evaporator stages is provided upstream of the purification by distillation in order to reduce the content of inorganic salts, wherein one or more vapor streams (3, 4, 5) are obtained which are fed to the purification column (K) as feed streams, and wherein the bottom stream is discharged from the last evaporator stage and the bottom stream from the purification column (K) is partially or entirely fed to an additional column (ZK) and is divided therein into a bottom stream (11) that is discharged and a top stream (12) that is recycled into the purification column (K).

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/102308 A2

TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Aufreinigung eines Recycle-Stromes (1) aus einer Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen durch Polykondensation von aromatischen Bishalogenverbindungen und aromatischen Bisphenolen oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumcarbonats oder -hydrogencarbonats in einem N-Alkyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel, enthaltend - 60 bis 90 Gew.-% Wasser, -10 bis 40 Gew.-% N-Alkyl-2-pyrrolidon und als spezifikationsschädliche Verunreinigung bis zu 5000 Gew.-ppm des dem N-Alkyl-2-pyrrolidon entsprechenden Alkylsuccinimids und daneben bis zu 1000 Gew.-ppm weitere Schwersieder gegenüber N-Alkyl-2-pyrrolidon, insbesondere anorganische Salze, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Recycle-Stromes (1), wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt, unter Erhalt eines Rein-N-Alkyl-2-pyrrolidon-Stromes (2), der in die Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen rückführbar ist, durch Reindestillation in einer Reinkolonne (K), das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Reindestillation eine Vorreinigung durch Verdampfen in einer oder mehreren Verdampferstufen zur Reduzierung des Gehaltes an anorganischen Salzen vorgeschaltet ist, wobei ein oder mehrere Brüdenströme (3, 4, 5) erhalten werden, die als Feedströme der Reinkolonne(K) zugeführt werden, und wobei der Sumpfstrom aus der letzten Verdampferstufe ausgeschleust und der Sumpfstrom aus der Reinkolonne (K) teilweise oder vollständig einer Zusatzkolonne (ZK) zugeführt und darin in einen Sumpfstrom (11) aufgetrennt wird, der ausgeschleust wird, sowie einen Kopfstrom (12), der in die Reinkolonne (K) rezykliert wird.

Verfahren zur Aufreinigung eines Recycle-Stromes aus einer Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen

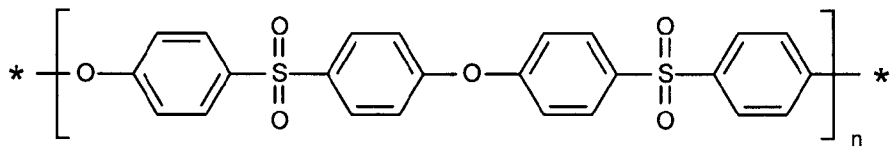
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung eines Recycle-Stromes aus einer Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen durch Polykondensation von aromatischen Bishalogenverbindungen und aromatischen Bisphenolen oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumcarbonats oder -hydrogencarbonats in einem N-Alkyl-2-Pyrrolidon als Lösungsmittel.

Polyarylenethersulfone sind unter dem Handelsnamen Ultrason® der BASF SE bekannt und umfassen insbesondere Polyethersulfone (Ultrason® E), Polysulfone (Ultrason® S) und Polyphenylsulfone (Ultrason® P).

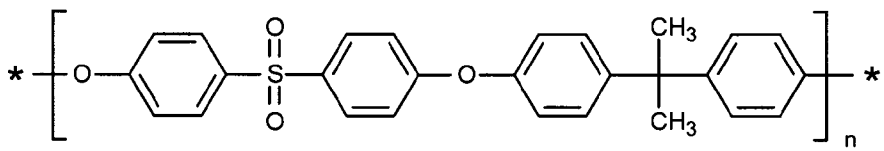
Ultrason® E, Ultrason® S und Ultrason® P sind transparente, hochtemperaturbeständige Kunststoffe. Sie werden in vielen Anwendungen im Apparatebau und im Elektro-/Elektronikbereich eingesetzt. Es gibt außerdem zahlreiche Gründe für einen Einsatz im Lebensmittel- und Haushaltsbereich als Glas-, Metall-, Keramik- und Porzellanersatz: Temperaturbeständigkeit bis 180 °C bzw. kurzzeitig bei 220 °C, gute mechanische Eigenschaften und hohe Bruchsicherheit, Beständigkeit gegen Heißdampf und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Chemikalien.

Ultrason® E, S und P sind amorphe thermoplastische Polymere mit folgender Grundstruktur:

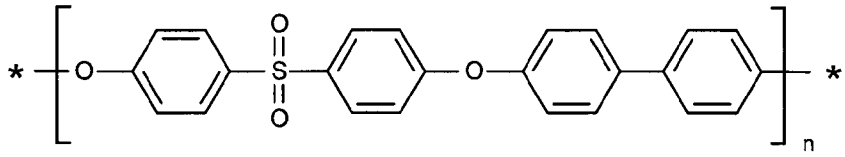
Ultrason® E



Ultrason® S



Ultrason® P



Formteile aus Ultrason® sind bei hoher Dimensionsstabilität fest, steif und zäh bis in die Nähe der Glasübergangstemperatur.

Die wichtigsten Merkmale von Ultrason® sind:

- temperaturunabhängige Eigenschaften
- sehr hohe Dauergebrauchstemperaturen
- gute Maßhaltigkeit
- hohe Steifigkeit
- hohe mechanische Festigkeit
- gutes elektrisches Isoliervermögen
- günstige dielektrische Eigenschaften
- sehr günstiges Brandverhalten
- außerordentliche Hydrolysebeständigkeit

Als amorphe Thermoplaste sind die drei Ultrason® Basispolymere transparent. Aufgrund der hohen Temperaturen, die bei ihrer Herstellung sowie Verarbeitung nötig sind, haben sie jedoch eine gewisse Eigenfarbe (helles goldgelb bis ocker), die verhindert, dass die theoretisch möglichen Transmissionswerte für sichtbares Licht erreicht werden. Dennoch sind die heute erreichbaren Qualitäten für sehr viele transparente Anwendungen geeignet. Ultrason® weist zudem hohe Brechzahlen im sichtbaren Wellenlängenbereich auf, wodurch es auch in funktionalen optischen Anwendungen, wie Linsen für elektronische Kameras, zum Einsatz kommt.

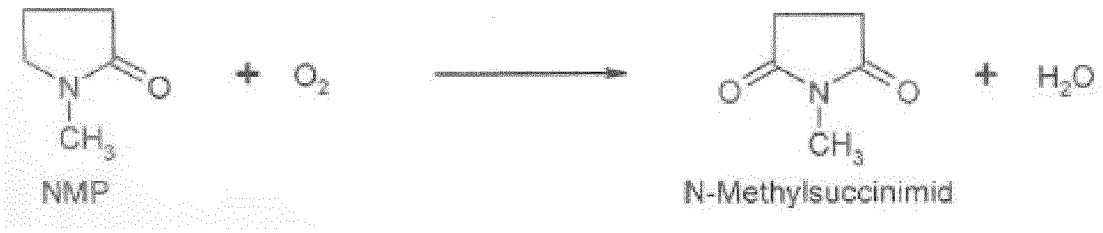
Polyarylenethersulfone werden häufig durch Polykondensation in Gegenwart eines N-Alkyl-2-pyrrolidons, im folgenden abgekürzt als NAP bezeichnet, als polarem aprotischen Lösungsmittel hergestellt. Als N-Alkyl-2-pyrrolidone werden insbesondere N-Methyl- oder N-Ethyl-pyrrolidon, bevorzugt N-Methyl-pyrrolidon, eingesetzt. Derartige Verfahren sind beispielsweise aus US 4 870 153, EP-A 113 112, EP-A 297 363 und EP-A 135 130, bekannt.

In den obigen Verfahren fällt verunreinigtes Lösungsmittel an, das aus ökonomischen und ökologischen Gründen aufgearbeitet und in das Verfahren rezykliert werden muss.

Das in den obigen Verfahren eingesetzte Lösungsmittel muss jedoch die Kriterien für ein sogenanntes Rein-NAP erfüllen, das heißt einen Gehalt von mindestens 99,0 Gew.-% NAP oder auch von mindestens 99,5 Gew.-% NAP, oder auch von mindestens 99,8 Gew.-% NAP, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Rein-NAP-Stromes, aufweisen und als spezifikationsschädliche Komponenten maximal 0,1 Gew.-% Wasser und maximal 0,01 Gew.-% N-Alkylsuccinimid, im Folgenden abgekürzt als NAS bezeichnet, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Rein-NAP-Stromes.

Höhere Gehalte an NAS im Lösungsmittel NAP wirken sich nachteilig auf die Farbe des Polyarylenethersulfon-Wertproduktes aus. Dies ist überraschend, da sowohl NAP selbst als auch NAS, das beispielsweise durch Oxidation von NAP mit Luftsauerstoff entstehen kann, farblose Substanzen sind. Aus den dargelegten Gründen werden jedoch am Markt Polyarylethersulfone mit möglichst geringer Eigenfarbe nachgefragt.

Nach bisherigen Erkenntnissen besteht bei der Polyarylenethersulfon-Herstellung mit NAP als Lösungsmittel ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem durch Oxidation des NAP entstandenen NAS, beispielsweise des durch Oxidation des N-Methyl-pyrrolidons (NMP) entstandenen N-Methyl-succinimids (NMS):



NMP N-Methylsuccinimid

und der unerwünschten Eigenfarbe des Polyarylenethersulfon-Endproduktes.

Es wird vermutet, dass NAS ein Vorläufer für höhermolekulare farbgebende Komponenten ist, die die Eigenfarbe des Polyarylenethersulfon-Endproduktes verschlechtern.

NAP-haltige Recycleströme werden daher vor der Rezyklierung in die Herstellung von Polyarylenethersulfon durch Reindestillation in einer klassischen Destillationskolonne soweit gereinigt, dass ein Rein-NAP erhalten wird, das den oben definierten Kriterien entspricht.

Aus CN 2007 100 39497 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von NMP als Lösungsmittel aus der Polykondensation zu para-Phenylen-terephthalamid bekannt, wonach das Polymer mit deionisiertem Wasser gewaschen, die Waschlösung mit

einem Alkali- oder Erdalkalimetall-Carbonat, -Oxid oder -Hydroxid neutralisiert, in zwei Dünnschicht-Verdampfern, unter einem Druck von 0,1 bis 3,0 bar absolut und einer Temperatur von 90 bis 120°C einer Roh-Destillation sowie anschließend einer Rein-Destillation unterworfen wird, unter Erhalt eines Rein-NMP-Stromes mit einem Reingehalt von höher als 99,5 % und einem Wassergehalt von unter 100 ppm, der zur Rückführung in die Anlage zur Polykondensation zur Herstellung von polymerisierbaren para-Phenylen-terephthalamiden geeignet ist.

Bei konventioneller Fahrweise, ohne Vorverdampfung, setzt sich der Wärmetauscher für den Sumpfstrom der Destillationskolonne für Rein-NAP bereits nach kurzer Zeit durch Verunreinigungen zu, so dass die Anlage in kurzen Zeitabständen abgestellt werden muss, um denselben zu reinigen.

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Recycleströmen aus Polyarylenethersulfon-Verfahren durch Destillation zu Rein-NAP, das in die Anlage zur Durchführung Polyarylenethersulfon-Verfahrens rezyklierbar ist, zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Standzeit der Destillationskolonne gewährleistet und das darüber hinaus einen möglichst niedrigen apparativen und energetischem Aufwand erfordert und wobei die Verluste an NAP möglichst niedrig sind. Insbesondere soll die Verweilzeit im Sumpf der Reinkolonne reduziert werden, um Nebenreaktionen zu minimieren und gleichzeitig die Verluste an NAP über die Ausschleusung zu reduzieren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aufreinigung eines Recycle-Stromes aus einer Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen durch Polykondensation von aromatischen Bishalogenverbindungen und aromatischen Bisphenolen oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumcarbonats oder -hydrogencarbonats in einem N-Alkyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel, enthaltend

- 60 bis 90 Gew.-% Wasser,
- 10 bis 40 Gew.-% N-Alkyl-2-pyrrolidon und als spezifikationsschädliche Verunreinigung bis zu 5000 Gew.-ppm des dem N-Alkyl-2-pyrrolidon entsprechenden Alkylsuccinimids und daneben bis zu 1000 Gew.-ppm weitere Schwersieder gegenüber N-Alkyl-2-pyrrolidon, insbesondere anorganische Salze, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Recycle-Stromes, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt,

unter Erhalt eines Rein-N-Alkyl-2-pyrrolidon-Stromes, der in die Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen rückführbar ist, durch Reindestillation in einer

Reinkolonne, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Reindestillation eine Vorreinigung durch Verdampfen in einer oder mehreren Verdampferstufen zur Reduzierung des Gehaltes an anorganischen Salzen vorgeschaltet ist, wobei ein oder mehrere Brüdenströme erhalten werden, die als Feedströme der Reinkolonne zugeführt werden, und wobei der Sumpfstrom aus der letzten Verdampferstufe ausgeschleust und der Sumpfstrom aus der Reinkolonne teilweise oder vollständig einer Zusatzkolonne zugeführt und darin in einen Sumpfstrom aufgetrennt wird, der ausgeschleust wird, sowie einen Kopfstrom, der in die Reinkolonne rezykliert wird.

Es wurde gefunden, dass es möglich ist, Recycleströme aus der Herstellung von Polyarylenethersulfonen in apparativ und energetisch günstiger Weise zu Rein-NAP aufzuarbeiten, indem der Reindestillation in einer klassischen Destillationskolonne eine Vorreinigung durch Verdampfen vorgeschaltet wird, bei der in einer oder mehreren Verdampferstufen der Gehalt an Salzen im Recyclestrom reduziert wird und indem der Verlust an NAP minimiert wird, indem der Sumpfstrom aus der Reinkolonne in einer zusätzlichen Kolonne weiter aufgearbeitet wird.

Bevorzugt wird die Zusatzkolonne bei niedrigerem Druck gegenüber der Reinkolonne betrieben.

Die Zusatzkolonne weist bevorzugt fünf bis zehn theoretische Trennstufen auf.

Die Zusatzkolonne wird bevorzugt der Gestalt betrieben, dass der Sumpfstrom aus derselben noch 5 bis 30 % NAS, bevorzugt noch 10 bis 20 % NAS, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Sumpfstromes, enthält.

Der Sumpfstrom aus der Reinkolonne wird bevorzugt vollständig der Zusatzkolonne zugeführt.

Der Kopfstrom aus der Zusatzkolonne wird bevorzugt in die Reinkolonne zurückgeführt, insbesondere unterhalb des Abzugs des Rein-NAP-Stromes.

Besonders bevorzugt wird der Sumpfstrom aus der Zusatzkolonne einer weiteren Verwendung zugeführt oder fachgerecht entsorgt.

Der Recycle-Strom enthält bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Wasser,
25 bis 30 Gew.-% N-Alkylpyrrolidon und als spezifikationsschädliche Verunreinigung bis zu 1000 Gew.-ppm des entsprechenden N-Alkylsuccinimids und daneben bis zu 300 Gew.-ppm weitere Schwersieder gegenüber N-Alkylpyrrolidon, insbesondere

anorganische Salze, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Recycle-Stromes, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt

Das N-Alkyl-2-pyrrolidon ist insbesondere N-Ethyl-pyrrolidon oder N-Methyl-pyrrolidon, bevorzugt N-Methyl-pyrrolidon.

Für die Verdampfung sind bevorzugt zwei, weiter bevorzugt drei Verdampferstufen vorgesehen.

Die erste Verdampferstufe wird bevorzugt bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 250 mbar absolut bis Normaldruck betrieben, dergestalt, dass über den Brüdenstrom aus der ersten Verdampferstufe, der als Feedstrom der Reinkolonne zugeführt wird, der überwiegende Anteil, von 70 bis 90 %, des im Recycle-Strom enthaltenen Wassers abgezogen wird.

Weiter bevorzugt wird die erste Verdampferstufe bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 300 bis 800 mbar absolut betrieben.

Die zweite Verdampferstufe wird bevorzugt bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 250 bis 500 mbar absolut betrieben, dergestalt, dass über den Brüdenstrom aus der zweiten Verdampferstufe, der als Feedstrom der Reinkolonne zugeführt wird, der überwiegende Anteil, von 90 bis 95 %, des im Recycle-Strom enthaltenen N-Methylpyrrolidons abgezogen wird.

Vorteilhaft wird die zweite Verdampferstufe bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 300 bis 400 mbar absolut betrieben.

Die dritte Verdampferstufe wird bevorzugt bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 100 bis 400 mbar absolut betrieben.

Vorteilhaft wird die dritte Verdampferstufe bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 100 bis 200 mbar absolut betrieben.

Besonders bevorzugt ist es, in der dritten Verdampferstufe als Verdampfer einen Dünnschichtverdampfer einzusetzen. Dieser ist weniger anfällig für Verkrustungen durch Ablagerungen.

Vorteilhaft werden der Brüdenstrom aus der zweiten Verdampferstufe der Reinkolonne oberhalb des Brüdenstroms aus der dritten Verdampferstufe und der Brüdenstrom aus

der ersten Verdampferstufe der Reinkolonne oberhalb des Brüdenstroms aus der zweiten Verdampferstufe zugeführt.

Die Reinkolonne wird bevorzugt mit 15 bis 35, insbesondere mit 20 bis 30 theoretischen Trennstufen ausgelegt.

Die Reinkolonne wird bevorzugt bei einem Kopfdruck betrieben, bei dem noch mit Flusswasser am Kolonnenkopf gekühlt werden kann, insbesondere bei einem Kopfdruck im Bereich von 150 bis 250 mbar absolut, weiter bevorzugt bei etwa 200 mbar absolut. Die Sumpftemperatur in der Reinkolonne wird bevorzugt auf etwa 160 bis 170 °C eingestellt, so dass der Sumpfstrom noch etwa 0,5 bis 10 Gew.-% NAS, insbesondere noch etwa 1,0 bis 5 Gew.-% NAS, enthält.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Die einzige Figur 1 zeigt die schematische Darstellung einer bevorzugten Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Ein NMP-haltiger Recyclestrom 1 wird der ersten Verdampferstufe V1 zugeführt, aus der ein überwiegend Wasser enthaltender Brüdenstrom 3 abgezogen und der Reinkolonne K als Feedstrom zugeführt wird. Der Sumpfstrom aus der ersten Verdampferstufe V1 wird der zweiten Verdampferstufe V2 zugeführt; hieraus wird ein weiterer Brüdenstrom 4 abgezogen und als weiterer Feedstrom der Reinkolonne K zugeführt.

Der Sumpfstrom aus der zweiten Verdampferstufe V2 wird der dritten Verdampferstufe V3 zugeführt. Hieraus wird ein weiterer Brüdenstrom 5 abgezogen, kondensiert und der Reinkolonne K als flüssiger Feedstrom zugeführt.

Aus der dritten Verdampferstufe V3 wird ein salzhaltiger Sumpfstrom 6 ausgeschleust. Aus der Reinkolonne K wird ein Rein-NMP-Strom 2 aus dem Abtriebsteil derselben, bevorzugt gasförmig, als Seitenstrom abgezogen, ein Sumpfstrom 7, sowie ein Kopfstrom 8, der überwiegend Wasser enthält und entsorgt wird.

Der Sumpfstrom aus der Reinkolonne K wird einer Zusatzkolonne ZK zugeführt und darin in einen Sumpfstrom 11 aufgetrennt, der ausgeschleust wird, sowie einen Kopfstrom 12, der in die Reinkolonne K rezykliert wird.

Ausführungsbeispiel:

Für eine Anlage entsprechend der schematischen Darstellung in Fig. 1 wurde mit dem Simulationsprogramm Aspen® der Aspen Technology Inc. ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Recyclestromes 1 simuliert, wobei die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Werte für die Zusammensetzung der Ströme erhalten wurden.

Es wurden die folgenden Destillationsbedingungen angenommen:

für die Eindampfung in der ersten Verdampferstufe V1 ein Druck von 350 mbar absolut und eine Temperatur von 88 °C, für die zweite Verdampferstufe V2 ein Druck von ebenfalls 350 mbar absolut und eine Temperatur von 145 °C, für die dritte Verdampferstufe V3 ein Druck von 150 mbar absolut und eine Temperatur von 146 °C, für die Reinkolonne K ein Kopfdruck von 205 mbar absolut und eine Temperatur am Kolonnenkopf von 61 °C, sowie ein Druck von 350 mbar absolut und eine Temperatur von 165 °C im Sumpf, und für die Zusatzkolonne ZK ein Kopfdruck von 150 mbar absolut und eine Temperatur am Kopf der Zusatzkolonne ZK von 138 °C, sowie ein Druck von 160 mbar absolut und eine Temperatur von 144 °C im Sumpf der Zusatzkolonne ZK. Der Kopfstrom 12 aus der Zusatzkolonne ZK wird in den Sumpf der Reinkolonne K rezykliert.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, beträgt der NMP-Verlust über das Gesamtverfahren 0,99 % (bezogen auf das über den Recyclestrom 1 in das Verfahren eingebrachte NMP). Der NMS-Gehalt im Rein-NMP-Strom beträgt 67 Gew.-ppm.

	Recyclestrom 1		Rein- NMP-Strom 2 (Seitenabzug) aus der Reinkolonne K		Kopfstrom 8 aus der Rein-kolonne K		Sumpfstrom 6 aus der dritten Verdampferstufe V3		Ausschleusstrom 11 aus dem Sumpf der Zusatzkolonne ZK	
	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%
H_2O	719,5	71,9	0,0	0,0	719,5	100	0,0	0,0	0,0	0,0
KCl	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	22,5	0,0	0,0
NMP	279,8	28,0	277,0	100,0	0,0	0,0	2,1	77,2	0,7	90,0
NMS	0,100	0,01	0,019	0,0067	0,0	0,0	0,006	0,2350	0,075	10,0
Summe	1000	100,0	277,1	100,0	719,5	100,0	2,7	100,0	0,8	100
NMP Verlust	0,99%									

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung eines Recycle-Stromes (1) aus einer Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen durch Polykondensation von aromatischen Bishalogenverbindungen und aromatischen Bisphenolen oder deren Salzen in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumcarbonats oder –hydrogencarbonats in einem N-Alkyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel, enthaltend

   - 60 bis 90 Gew.-% Wasser,
   - 10 bis 40 Gew.-% N-Alkyl-2-pyrrolidon und als spezifikationsschädliche Verunreinigung bis zu 5000 Gew.-ppm des dem N-Alkyl-2-pyrrolidon entsprechenden Alkylsuccinimids und daneben bis zu 1000 Gew.-ppm weitere Schwersieder gegenüber N-Alkyl-2-pyrrolidon, insbesondere anorganische Salze, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Recycle-Stromes (1), wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt,

   unter Erhalt eines Rein-N-Alkyl-2-pyrrolidon-Stromes (2), der in die Anlage zur Herstellung von Polyarylenethersulfonen rückführbar ist, durch Reindestillation in einer Reinkolonne (K), dadurch gekennzeichnet, dass
   der Reindestillation eine Vorreinigung durch Verdampfen in einer oder mehreren Verdampferstufen zur Reduzierung des Gehaltes an anorganischen Salzen vorgeschaltet ist, wobei ein oder mehrere Brüdenströme (3, 4, 5) erhalten werden, die als Feedströme der Reinkolonne (K) zugeführt werden, und wobei der Sumpfstrom aus der letzten Verdampferstufe ausgeschleust und der Sumpfstrom aus der Reinkolonne (K) teilweise oder vollständig einer Zusatzkolonne (ZK) zugeführt und darin in einen Sumpfstrom (11) aufgetrennt wird, der ausgeschleust wird, sowie einen Kopfstrom (12), der in die Reinkolonne (K) rezykliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzkolonne (ZK) bei niedrigerem Druck gegenüber der Reinkolonne (K) betrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom (11) aus der Zusatzkolonne (ZK) einer weiteren Verwendung zugeführt oder verbrannt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Recycle-Strom (1)

- 70 bis 85 Gew.-% Wasser,
- 25 bis 30 Gew.-% N-Alkyl-2-pyrrolidon und als spezifikationsschädliche Verunreinigung bis zu 1000 Gew.-ppm des dem N-Alkyl-2-pyrrolidon entsprechendem Alkylsuccinimids und daneben bis zu 300 Gew.-ppm weitere Schwersieder gegenüber N-Methyl-pyrrolidon, insbesondere anorganische Salze, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Recycle-Stromes (1),

enthält, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Alkyl-2-pyrrolidon N-Ethyl-pyrrolidon oder N-Methyl-pyrrolidon, bevorzugt N-Methyl-pyrrolidon, ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder drei, bevorzugt drei Verdampferstufen (V1, V2, V3) vorgesehen sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Verdampferstufe (V1) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 250 mbar absolut bis Normaldruck betrieben wird, dergestalt, dass über den Brüdenstrom (3) aus der ersten Verdampferstufe (V1), der als Feedstrom der Reinkolonne (K) zugeführt wird, der überwiegende Anteil, von 70 bis 90 %, des im Recycle-Strom (1) enthaltenen Wassers abgezogen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Verdampferstufe (V1) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 300 bis 800 mbar absolut betrieben wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Verdampferstufe (V2) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 250 bis 500 mbar absolut betrieben wird, dergestalt, dass über den Brüdenstrom (4) aus der zweiten Verdampferstufe (V2), der als Feedstrom der Reinkolonne (K) zugeführt wird, der überwiegende Anteil, von 90 bis 95 %, des im Recycle-Strom (1) enthaltenen N-Methylpyrrolidons abgezogen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Verdampferstufe (V2) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 300 bis 400 mbar absolut betrieben wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Verdampferstufe (V3) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 100 bis 400 mbar absolut betrieben wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Verdampferstufe (V3) bei einem Druck im Dampfraum im Bereich von 100 bis 200 mbar absolut betrieben wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Verdampferstufe (V3) als Verdampfer ein Dünnschichtverdampfer eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Brüdenstrom (4) aus der zweiten Verdampferstufe (V2) der Reinkolonne (K) oberhalb des Brüdenstroms (5) aus der dritten Verdampferstufe (V3) und der Brüdenstrom (3) aus der ersten Verdampferstufe (V1) der Reinkolonne (K) oberhalb des Brüdenstroms (4) aus der zweiten Verdampferstufe (V2) zugeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzkolonne (ZK) fünf bis zehn theoretische Trennstufen aufweist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom aus der Reinkolonne (K) vollständig der Zusatzkolonne (ZK) zugeführt wird.

Fig. 1

