



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003405**

Nederland

⑲ NL.

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van ethanol.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 29/04, C07C 31/08.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8003405.
- ②2 Ingediend 12 juni 1980.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 4 januari 1982.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN ETHANOL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van ethanol.

De bereiding van ethanol door katalytische hydratatie van etheen is bijvoorbeeld bekend uit Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, november 1963, Vol. 42, No. 11, blz. 162.

Bij de in dit artikel beschreven werkwijze wordt door afkoelen van het uit de reactor stromende gasmengsel een vloeibaar condensaat verkregen. De niet-gecondenseerde gassen worden na wassen met water naar de reactor teruggevoerd en het condensaat en de wasvloeistof worden samengevoegd. Het verkregen mengsel bestaat uit een waterige oplossing van ethanol die

als voornaamste verontreinigingen diëthylether en aceetaldehyde bevat. Door strippen met stoom wordt de ethanol tezamen met de verontreinigingen uit de waterige oplossing verdreven.

- 15 De onzuivere alcohol wordt met waterstof over een nikkelkatalysator geleid waarbij onder meer het aceetaldehyde in ethanol wordt omgezet. Hierna worden in de zuiveringssectie van de fabriek de laag-kokende bijprodukten, voornamelijk diëthylether, over de top van een destillatiekolom verwijderd en
- 20 wordt door gefractioneerde destillatie van het bodemprodukt in een tweede destillatiekolom een mengsel van ethanol en water van nagenoeg azeotropische samenstelling verkregen.

- In een artikel van T.C. Carle en D.M. Stewart in Chemistry and Industry, 12 mei 1962, blz. 830-839 worden verschillende
- 25 bijprodukten opgesomd die bij de hydratatie van etheen kunnen ontstaan. Uit het reeds genoemde aceetaldehyde kan onder bepaalde omstandigheden door aldolcondensatie gevolgd door waterafplitsing crotonaldehyde gevormd worden. Voorts ontstaan door polymerisatie van etheen hogere olefinen met tot 8 koolstofatomen, in het bijzonder buteen. Uit deze olefinen kunnen
 - 30

door reactie met water hogere alcoholen ontstaan. Eén van deze alcoholen is butanol-2 dat in de reactor tot methylethylketon kan worden gedehydrogeneerd.

Het is niet eenvoudig om op economisch verantwoorde wijze
5 uit de ruwe alcohol zuivere ethanol te winnen. Bij de in de hierboven genoemde artikelen beschreven werkwijzen wordt de ruwe ethanol katalytisch gehydrogeneerd. Hierdoor worden de aldehyden en ketonen in de corresponderende alcoholen omgezet. De hogere alcoholen kunnen gemakkelijker dan de aldehyden van
10 ethanol worden gescheiden. Toch hebben deze werkwijzen het nadeel dat de hydrogenering van grote hoeveelheden ruwe ethanol om technische en economische redenen minder aantrekkelijk is en men heeft daarom andere werkwijzen ontwikkeld.

In het Duitse Auslegeschrift 1 903 552 wordt uit de on-
15 zuivere waterige ethanol door destillatie in drie kolommen een gezuiverd mengsel van ethanol en water van ongeveer azeotropische samenstelling verkregen. Bij deze werkwijze wordt de waterige ruwe ethanol die zowel lager-kokende als hoger-kokende verontreinigingen bevat in een eerste destillatiekolom extractief gedestilleerd, waarbij water boven in de kolom wordt ge-
20 leid. Het grootste deel van de verontreinigingen, zowel de hoger als de lager kokende, destilleert hierbij over de top. Als bodemprodukt wordt waterige ethanol met een concentratie van ongeveer 5-10% verkregen die in een tweede destillatie-
25 kolom wordt gereinigd en geconcentreerd. De gezuiverde ethanol-water azeotroop wordt als een zijstroom uit het bovenste gedeelte van de tweede kolom gewonnen. De lager-kokende verontreinigingen destilleren over de top van deze kolom terwijl de hoger-kokende verontreinigingen als één of meerdere zijstromen
30 de kolom verlaten. De topprodukten van de eerste en tweede kolom en de verontreinigingen bevattende zijstroom of zijstromen van de tweede kolom worden in een derde destillatiekolom gevoerd. Uit het bovenste gedeelte van de derde kolom wordt een ethanolrijke zijstroom verkregen die naar de eerste

kolom wordt teruggevoerd. Hoger-kokende verontreinigingen worden als één of meerdere zijstroomen afgevoerd, terwijl lager-kokende verontreinigingen, zoals diëthylether en aceetaldehyde via de top van de derde kolom uit het systeem worden verwijderd. Uit het Duitse Auslegeschrift 1 903 552 blijkt dat de diëthylether en aceetaldehyde bevattende topstroom van de derde kolom nog overwegend uit ethanol bestaat. Dit verlies aan ethanol wordt echter als onvermijdelijk beschouwd. De methode van het Duitse Auslegeschrift 1 903 552 heeft verder het nadeel dat aldehyden zoals aceetaldehyde en crotonaldehyde op den duur in de gehele zuiveringssectie van de fabriek aanwezig zijn. Dit heeft een nadelige invloed op de kwaliteit van de ethanol.

In het Duitse Auslegeschrift 2 106 073 wordt aanbevolen aan de tweede destillatiekolom van de hierboven beschreven werkwijze beneden het punt waar de ethanol wordt afgenomen doch boven het punt waar de hoger-kokende verontreinigingen de kolom verlaten waterige alkaliloog toe te voegen en het bodemprodukt van de tweede kolom, na neutralisatie, af te voeren of in het bovenste gedeelte van de eerste kolom te leiden. Hierdoor wordt ethanol van betere kwaliteit met voornamelijk een lager aceetaldehydegehalte en een betere permanentaattijd verkregen. Deze werkwijze heeft echter het nadeel dat er in het systeem een geleidelijke toename optreedt van anorganische en organische verontreinigingen (polymeren) die corrosie en vervuiling veroorzaken. Voorts vereist de nauwkeurige neutralisatie van de alkaliloog toepassing van een tamelijk ingewikkelde apparatuur. Verder heeft ook deze werkwijze het nadeel dat de te verwijderen topstroom van de derde destillatiekolom aanzienlijke hoeveelheden ethanol, diëthylether en aceetaldehyde bevat. Uit Voorbeelden 2 en 3 van het Duitse Auslegeschrift 2 106 073 blijkt dat de ethanol met behulp van een extractieve destillatie met water in een vierde destillatiekolom teruggewonnen en naar de eerste destillatie-

kolom gerecirculeerd kan worden. De methode is echter omslachtig en weinig economisch en bovendien zal de verkregen waterige ethanol door de grote oplosbaarheid van aceetaldehyde in water toch weer aceetaldehyde bevatten. Met betrekking tot de bij
 5 de extractieve destillatie gewonnen ether wordt slechts gezegd dat zij als ruwe grondstof voor de etherwinning kan dienen. De ether is dus blijkbaar nog sterk verontreinigd. In dit verband wordt opgemerkt, dat de destillatieve scheiding van di-ethylether en aceetaldehyde door azeetroopvorming ten zeerste
 10 wordt bemoeilijkt.

Ook in het Duitse Auslegeschrift 2 545 508 wordt uiteengezet, dat de werkwijze volgens het Duitse Auslegeschrift 2 106 073 het nadeel heeft van een bovenmatig gebruik van loog en neutraliserend zuur. Zelfs wanneer het waterige bodemprodukt
 15 van de tweede kolom niet naar de eerste kolom wordt gerecirculeerd, dient ter voorkoming van milieuvervuiling de aanwezige alkali geneutraliseerd te worden alvorens de bodemstroom kan worden afgevoerd. Aan de lozing van water dat grote hoeveelheden zouten bevat, zijn echter eveneens bezwaren verbonden.
 20 In het Duitse Auslegeschrift 2 545 508 wordt daarom de hoeveelheid alkaliloog die aan de tweede kolom wordt toegevoegd binnen gespecificeerde lage grenzen gehouden. Hierdoor wordt ethanol met een lager aceetaldehydegehalte verkregen, maar het is duidelijk dat de hierboven genoemde bezwaren niet zijn opgeheven.

25 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van ethanol door katalytische hydratatie van etheen in een reactiesectie, waarbij door condensatie en wassen van het gasvormige reactiemengsel waterige ruwe ethanol wordt verkregen die zowel hoger- als lager-kokende verontreinigingen
 30 bevat en waarbij in een zuiveringssectie de waterige ruwe ethanol in een eerste destillatiekolom wordt geleid, een topfractie die het grootste gedeelte van de verontreinigingen bevat uit deze kolom wordt afgevoerd, het bodemprodukt van de eerste destillatiekolom naar een tweede destillatiekolom wordt

geleid, ethanol-waterazeetroop als een zijstroom uit het bovenste gedeelte van de tweede destillatiekolom wordt gewonnen, vanuit een lager gedeelte van de tweede destillatiekolom één of meer zijstromen die hoger kokende verontreinigingen bevatten naar een derde destillatiekolom worden geleid, uit de

5 derde kolom een topfractie die lager-kokende verontreinigingen bevat wordt verwijderd, vanuit het bovenste gedeelte van de derde kolom een ethanol bevattende zijstroom wordt afgevoerd en vanuit een lager gedeelte één of meer zijstromen die hoger-

10 kokende verontreinigingen bevatten, worden verwijderd, met het kenmerk, dat de topfractie van de eerste destillatiekolom geheel of gedeeltelijk wordt gehydrogeneerd en het gehydrogeneerde produkt in de derde destillatiekolom wordt gefractioneerd.

De topfractie van de derde destillatiekolom, die het

15 grootste deel van de als bijprodukt gevormde diëthylether bevat, wordt bij voorkeur geheel of gedeeltelijk naar de reactiesectie gerecirculeerd. In het bovengenoemde artikel van Carle en Stewart wordt uiteengezet dat de vorming van diëthyl-

20 ether uit ethanol een evenwichtsreactie is, zodat recirculatie van diëthylether naar de reactor de omzetting van ethanol in diëthylether tegengaat en de opbrengst aan ethanol vergroot.

Bij de werkwijze volgens de Duitse octrooischriften 1 903 552, 2 106 073 en 2 545 508 is een dergelijke recirculatie van de topstroom van de derde destillatiekolom in het bijzonder van

25 wege het daarin aanwezige aceetaldehyde niet mogelijk, omdat hierdoor het aldehydegehalte van de verschillende vloeistofstromen voortdurend zou toenemen. Door de volgens de uitvinding

toegepaste hydrogenering van de topfractie van de eerste destillatiekolom, bevat de topfractie van de derde kolom nagenoeg

30 geen aceetaldehyde meer en bestaat er geen gevaar dat door de recirculatie de concentratie van deze verbinding of van daaruit gevormde andere verbindingen in het systeem toeneemt. De fractionering in de derde kolom wordt bij voorkeur zo uitgevoerd dat de topfractie voornamelijk, bijvoorbeeld voor meer

dan 80 gew.%, uit diëthylether bestaat. De werkwijze volgens de uitvinding heeft dus het voordeel dat de opbrengst aan ethanol zowel door de omzetting van aceetaldehyde in ethanol als door de mogelijk geworden recirculatie van diëthylether naar de reactiesectie wordt vergroot. De werkwijze is bovendien zeer eenvoudig; toepassing van een vierde destillatiekolom, zoals in het Duitse Auslegeschrift 2 106 073, is overbodig. Voorts kan men volgens de uitvinding zeer zuivere ethanol bereiden zonder dat alkaliloog aan de tweede destillatiekolom behoeft te worden toegevoegd, hoewel de mogelijkheid van een dergelijke toevoe-
ging niet wordt uitgesloten. Het waterige bodemprodukt van de tweede destillatiekolom kan derhalve zonder bezwaar worden geloosd en/of bij de in de eerste destillatiekolom eventueel toegepaste extractieve destillatie als extractievloeistof worden toe-
gepast en/of in de reactiesectie van de fabriek als wasvloeistof worden gebruikt. Aangezien het waterige bodemprodukt nog warm is, kan de recirculatie daarvan energie-besparend werken.

De zuivering van diëthylether die als bijproduct is verkregen bij de bereiding van ethanol door katalytische hydratatie van etheen met behulp van hydrogenering, bij voorkeur in de gas-
fase, is bekend uit de gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag 32.763-1979. Dit octrooischrift is echter uitsluitend gericht op de bereiding van zeer zuivere diëthylether, bijvoorbeeld voor farmaceutische doeleinden; over de problemen verbonden aan de bereiding van zuivere ethanol uit ruwe ethanol wordt niet
gesproken. Men kan er niet uit afleiden dat door de topstroom van de eerste destillatiekolom te hydrogeneren en daarna naar een destillatiekolom te leiden waar ook niet-gehydrogeneerde
hoger-kokende verontreinigingen worden ingevoerd, de hierboven genoemde nadelen van de werkwijzen van de Duitse octrooischriften 1 903 552, 2 106 073 en 2 545 508, zoals bijvoorbeeld de
noodzakelijke toevoeging van alkaliloog aan de tweede kolom, kunnen worden opgeheven en ethanol van zeer hoge kwaliteit kan worden verkregen. In de Japanse octrooiaanvraag wordt er op

gewezen dat de problemen die aan de bereiding van zuivere ethanol, respectievelijk zuivere diëthylether, verbonden zijn, onderling sterk verschillen. Het is verrassend dat men met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding, waarbij slechts

- 5 de topfractie van de eerste destillatiekolom wordt gehydrogeneerd terwijl het grootste deel van de ethanol verontreinigd met hoger-kokende verbindingen als bodemstroom deze kolom verlaat zonder ergens in de zuiveringssectie loog toe te voegen, ethanol van zeer hoge kwaliteit kan verkrijgen.

- 10 De eerste destillatiekolom is bij voorkeur een extractieve destillatiekolom waarbij water in het bovenste deel van de kolom wordt geleid. De hoeveelheid water en de warmtetoevoer aan het onderste gedeelte van de kolom moeten voldoende zijn om het grootste deel van de verontreinigingen over de top de
- 15 kolom te doen verlaten. De eerste destillatiekolom kan echter ook een gewone fractioneerkolom zijn. Het feit dat de ruwe alcohol in het algemeen een hoog watergehalte heeft, kan er toe bijdragen dat ook zonder watertoevoer van buitenaf hoger-kokende verontreinigingen tezamen met de lager kokende, die
- 20 als zodanig reeds het grootste gedeelte van de verontreinigingen uitmaken, als topfractie de kolom verlaten. Hoger-koken-de verontreinigingen die in de waterige alcohol die als bodemstroom de eerste destillatiekolom verlaat, zijn achtergebleven, worden via de tweede en derde destillatiekolom uit
- 25 het systeem verwijderd. In de eerste destillatiekolom kan zowel atmosferische druk als overdruk, bijvoorbeeld een druk tussen 3 en 10 bar abs. worden toegepast. Toepassing van overdruk heeft het voordeel dat zowel de topstroom als de bodemstroom van deze kolom een hogere temperatuur bezitten.
- 30 De in de desbetreffende stromen aanwezige warmte kan men met behulp van warmteuitwisselaars gebruiken voor het opwarmen van bijvoorbeeld de tweede destillatiekolom, hetgeen energiebesparend werkt.

De topfractie van de eerste destillatiekolom kan in gasvormige of vloeibare toestand of gedeeltelijk in gasvormige en gedeeltelijk in vloeibare toestand worden gehydrogeneerd.

5 Aanhydrogenering in vloeibare toestand wordt de voorkeur gegeven. De hydrogenering wordt bij voorkeur uitgevoerd in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator. De topfractie van

de eerste destillatiekolom kan met behulp van één of meer warmteuitwisselaars worden afgekoeld en het condensaat worden afgescheiden. Dit condensaat, waarvan desgewenst een gedeelte

10 naar de top van de eerste destillatiekolom kan terugvloeien, wordt tezamen met waterstof naar de hydrogeneringsreactor geleid waarin zich een hydrogeneringskatalysator bevindt. Het

condensaat kan eventueel uit twee niet-mengbare vloeibare fasen bestaan, een etherische en een waterige fase.

15 Dehydrogenering wordt op een zodanige wijze uitgevoerd, dat de in de topfractie aanwezige aldehyden en ketonen althans grotendeels in de overeenkomstige alcoholen worden omgezet. Iedere voor de hydrogenering van aldehyden en ketonen bruikbare katalysator kan worden toegepast, in het bijzonder nikkel-

20 katalysatoren, bijvoorbeeld Raney-nikkel of katalysatoren die uit nikkel op een drager bestaan. Geschikte dragers zijn bijvoorbeeld diatomeeënaarde, silicagel, aluminiumoxyde, puimsteen en geactiveerde kool. Platina bevattende katalysatoren kunnen eveneens worden toegepast. De hydrogenering kan bij atmosfe-

25 rische of verhoogde druk worden uitgevoerd. Toepassing van overdruk geniet de voorkeur, drukken tussen 10 en 50 bar abs., in het bijzonder tussen 15 en 25 bar abs., zijn zeer geschikt. De hydrogenering wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur tussen 60 en 140°C, in het bijzonder tussen 80 en 120°C.

30 De hoeveelheid waterstof bedraagt bij voorkeur 1 tot 3, in het bijzonder 1,5 tot 2 mol. per mol. als verontreiniging aanwezige carbonylverbinding. De ruimtelijke doorvoersnelheid ligt bij voorkeur tussen 1 en 8 l van het vloeibare hydrogeneringsmengsel per 1 katalysator per uur.

In de tweede destilleerkolom wordt de uit waterige ethanol bestaande bodemstroom van de eerste kolom gefractioneerd. Als een zijstroom wordt een zuiver nagenoeg azeotropisch mengsel van ethanol en water gewonnen. De topstroom van de tweede destilleerkolom wordt gedeeltelijk als reflux naar deze kolom teruggedleid. Het resterende gedeelte van de topstroom kan naar de eerste destillatiekolom worden geleid en daar desgewenst op een hoger punt dan de ruwe waterige ethanolvoeding worden ingevoerd; bij toepassing van een extractieve destillatiekolom bijvoorbeeld op dezelfde hoogte als het extractiewater. Op een lager punt dan waar het ethanolprodukt uit de tweede kolom wordt gewonnen, bijvoorbeeld boven het punt waar de waterige bodemstroom van de eerste kolom wordt ingevoerd, worden één of meer zijstromen die hoger-kokende verontreinigingen, zoals butanolen, bevatten uit de tweede destillatiekolom afgevoerd en naar de derde destillatiekolom gevoerd. De bodemstroom van de tweede kolom die praktisch uit zuiver water bestaat kan in het geval dat de eerste kolom een extractieve destillatiekolom is als extractiewater naar deze kolom worden gerecirculeerd en/of worden geloosd. De destillatie in de tweede kolom kan zeer geschikt bij atmosferische druk worden uitgevoerd. Desgewenst kan men ook een licht vacuüm toepassen om de ethanolconcentratie van het produkt op te voeren.

De gehydrogeneerde topfractie van de eerste kolom kan na afscheiden van de overmaat waterstof, zeer geschikt na samenvoegen met de hoger-kokende verontreinigingen bevattende zijstroom of zijstromen van de tweede kolom in de derde kolom worden ingevoerd. De topstroom van de derde kolom die voor het grootste gedeelte uit diëthylether bestaat, wordt bij voorkeur zoals reeds vermeld, geheel of gedeeltelijk naar de reactiesectie gerecirculeerd. Een gedeelte van de topstroom kan als reflux naar de derde kolom worden teruggevoerd. De fractionering in de derde kolom wordt bij voorkeur zó uitgevoerd dat de ethanol bevattende zijstroom die uit het bovenste gedeelte van de

derde kolom wordt afgevoerd niet meer dan 5 gew.% verontreinigingen bevat. De genoemde zijstroom wordt bij voorkeur naar de eerste kolom geleid en daar bij voorkeur op een hoger punt dan de ruwe waterige ethanol, bijvoorbeeld tezamen met de gerecirculeerde topfractie van de tweede kolom, ingevoerd. Op deze wijze wordt bereikt dat verontreinigingen die in deze recirculatiestroom aanwezig zijn boven in de eerste kolom blijven en niet in de alcohol bevattende bodemstroom van de eerste kolom terecht komen. Voorts wordt de fractionering in de derde kolom bij voorkeur zó uitgevoerd dat de hoger-kokende verontreinigingen bevattende zijstroom of zijstromen die vanuit een lager gedeelte van de derde kolom worden afgevoerd, het grootste gedeelte, bij voorkeur meer dan 90 gew.% van de hoger-kokende verontreinigingen bevat. Eventueel kan de in deze stroom nog aanwezige ethanol door extractie met water worden teruggewonnen en naar de voedingslijn van de derde kolom worden gerecirculeerd. In de topstroom van de derde kolom zijn in tegenstelling tot bij de bekende methoden en afgezien van de diëthylether, vrijwel geen verontreinigingen aanwezig. De fractionering in de derde kolom wordt bij voorkeur bij atmosferische druk of een geringe overdruk, bijvoorbeeld een druk tot 2 bar abs., uitgevoerd.

VOORBEELD

In dit Voorbeeld worden de verschillende stromen aangeduid met de in fig. 1 gebruikte nummering.

Door katalytische hydratatie van etheen verkregen onzuivere waterige ethanol, die 14,35 gew.% ethanol, 85,16 gew.% water, 0,42 gew.% diëthylether, 0,04 gew.% aceetaldehyde, en 0,03 gew.% hogere alcoholen, ketonen en polymeren bevatte, werd in een hoeveelheid van 40,4 kg/uur via leiding 1 in de bovenste helft van de extractieve destillatiekolom 2 geleid. De druk in de kolom bedroeg 3,5 bar abs. en de top- en de bodemtemperatuur bedroegen respectievelijk 114°C en 128°C. Via leiding 3 werd een stroom die 98 gew.% water bevatte en

voor het grootste gedeelte uit de teruggevoerde waterige
 bodemstroom van kolom 5 bestond, boven in de kolom ge-
 bracht. De topstroom werd via leiding 19 naar koeler 20 geleid
 waar zich een mengsel van twee vloeibare fasen afscheidde. Een
 5 gedeelte hiervan werd via leiding 21 als reflux naar kolom 2
 teruggevoerd en een gedeelte werd via leiding 25 naar de hydro-
 genereringsreactor 26 geleid. De gasvormige fase werd via leiding
 23 naar koeler 24 geleid en het daar gevormde condensaat werd via
 leiding 25 naar de hydrogenereringsreactor geleid. Waterstof werd
 10 via leiding 27 in de leiding 25 geperst. De mol.-verhouding
 tussen de toegevoegde hoeveelheid waterstof en de hoeveelheid
 in de vloeistof aanwezige carbonylverbindingen bedroeg 2:1.
 Het mengsel van de twee vloeibare fasen en de waterstof werd
 15 met een ruimtelijke doorvoersnelheid van 1,8 l vloeistof per
 l katalysator per uur door de hydrogeneringsreactor geleid. De
 katalysator bestond uit nikkel op aluminiumoxyde en had een
 nikkelgehalte van 65 gew.%. Het specifieke oppervlak van de
 katalysator bedroeg $158 \text{ m}^2/\text{g}$ en het poriënvolume $0,36 \text{ ml/g}$.
 De hydrogenering werd uitgevoerd bij een totale druk van 20 bar
 20 abs. en een temperatuur van 120°C . Het gehydrogeneerde produkt
 werd na afscheiden van de overmaat waterstof, via leiding 28 en
 29 in de onderste helft van destillatiekolom 30 geleid. Het
 bodemprodukt van kolom 2, dat 9,98 gew.% ethanol, 90,01 gew.%
 water en 0,01 gew.% hogere alcoholen, ketonen en polymeren be-
 25 vatte, werd via leiding 4 in de onderste helft van destillatie-
 kolom 5 geleid. De druk in deze kolom was atmosferisch en de
 top- en bodemtemperatuur bedroegen respectievelijk 85°C en
 109°C . Vijf schotels onder de top werd een zuiver mengsel van
 ethanol en water van nagenoeg azeotropische samenstelling dat
 30 uit 93,82 gew.% ethanol en 6,18 gew.% water bestond en geen
 aantoonbare hoeveelheden aceetaldehyde meer bevatte, via leiding
 6 uit kolom 5 afgevoerd. Via leiding 7 werd vanaf de 7de, 10de
 en 13de schotel vanaf de bodem een waterige stroom die de hoger-
 kokende verontreinigingen bevatte uit kolom 5 verwijderd en

toegevoegd aan de stroom van leiding 28. De druk in kolom 30
 bedroeg 1,5 bar abs. en de top- en de bodemtemperatuur waren
 respectievelijk 49°C en 120°C. Vanaf 2 schotels gelegen vlak
 boven de voedingsschotel van kolom 30 werden alle verontrei-
 5 ningen die uit het systeem afgevoerd moeten worden via lei-
 ding 32 uit deze kolom verwijderd. De stroom in leiding 32
 bedroeg 145 g per uur en bestond uit 72,31 gew.% ethanol,
 18,67 gew.% water, 1,29 gew.% diëthylether en 7,73 gew.% hogere
 alcoholen, ketonen en polymeren. De topstroom van kolom 30 werd
 10 via leiding 34 naar koeler 35 geleid. Het condensaat, dat uit
 14,22 gew.% ethanol, 85,70 gew.% diëthylether en 0,08 gew.%
 aceton bestond, werd gedeeltelijk via leiding 36 naar kolom 30
 gerecirculeerd en gedeeltelijk via leiding 37 in een hoeveel-
 heid van 195 g/uur naar de reactiesectie teruggepompt. Tien
 15 schotels vanaf de top werd via de leidingen 31, 18 en 3
 onzuivere waterige ethanol, die 78,84 gew.% ethanol, 17,97
 gew.% water, 0,57 gew.% diëthylether en 2,62 gew.% hoger-kokende
 verontreinigingen bevatte, in een hoeveelheid van 275 g/uur
 naar kolom 2 teruggeleid en daar op de topschotel ingevoerd.
 20 De topstroom van kolom 5 werd via leiding 14 naar koeler 15
 geleid en het condensaat via leiding 16 gedeeltelijk via lei-
 dingen 17, 18, en 3 naar kolom 2 gerecirculeerd. De waterige
 bodemstroom van kolom 5 werd grotendeels via de leidingen
 8, 9, 10, 11 en 3 naar de top van kolom 2 gerecirculeerd.
 25 Een klein gedeelte werd via leiding 13 uit het systeem afge-
 voerd. De waterige bodemstroom van kolom 30 werd via leiding
 33, 10, 11 en 3 naar kolom 2 gerecirculeerd. Een klein ge-
 deelte van de waterige stroom in leiding 10, die voor 99,5 gew.%
 uit water en voor de rest voornamelijk uit ethanol bestond,
 30 werd via leiding 12 naar de reactiesectie gevoerd.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het bereiden van ethanol door katalytische hydrata-
 tie van etheen in een reactiesectie waarbij door con-
 densatie en wassen van het gasvormige reactiemengsel waterige
 ruwe ethanol wordt verkregen die zowel hoger- als lager-kokende
 verontreinigingen bevat en waarbij in een zuiveringssectie de
 waterige ruwe ethanol in een eerste destillatiekolom wordt
 geleid, een topfractie die het grootste gedeelte van de ver-
 ontreinigingen bevat uit deze kolom wordt afgevoerd, het bodem-
 produkt van de eerste destillatiekolom naar een tweede destil-
 latiekolom wordt geleid, ethanol-waterazeetroop als een zij-
 stroom uit het bovenste gedeelte van de tweede destillatie-
 kolom wordt gewonnen, vanuit een lager gedeelte van de tweede
 destillatiekolom één of meer zijstromen die hoger-kokende ver-
 ontreinigingen bevatten naar een derde destillatiekolom worden
 geleid, uit de derde kolom een topfractie die lager-kokende
 verontreinigingen bevat wordt verwijderd, vanuit het bovenste
 gedeelte van de derde kolom een ethanol bevattende zijstroom
 wordt afgevoerd en vanuit een lager gedeelte één of meer zij-
 stromen die hoger-kokende verontreinigingen bevatten worden
 verwijderd, met het kenmerk, dat de topfractie van de eerste
 destillatiekolom geheel of gedeeltelijk wordt gehydrogeneerd
 en het gehydrogeneerde produkt in de derde destillatiekolom
 wordt gefractioneerd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
 topfractie van de eerste destillatiekolom of een gedeelte
 daarvan in vloeibare toestand in aanwezigheid van een hydro-
 generingskatalysator wordt gehydrogeneerd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
 de hydrogenering bij een druk tussen 10 en 50 bar abs. wordt
 uitgevoerd.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de
 druk ligt tussen 15 en 25 bar abs.

5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de hoeveelheid waterstof 1-3 mol. per mol. als verontreiniging aanwezige carbonylverbinding bedraagt.
6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de hydrogenering wordt uitgevoerd met een ruimtelijke doorvoersnelheid tussen 1 en 8 l van het vloeibare hydrogeneringsmengsel per l katalysator per uur.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de door de fractionering in de derde kolom verkregen topfractie voor meer dan 80 gew.% uit diëthylether bestaat.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de door de fractionering in de derde kolom verkregen topfractie geheel of gedeeltelijk naar de reactiesectie wordt gerecirculeerd.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de fractionering in de derde kolom zo wordt uitgevoerd dat de ethanol bevattende zijstroom die uit het bovenste gedeelte van de derde kolom wordt afgevoerd, niet meer dan 5 gew.% verontreinigingen bevat.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de ethanol bevattende zijstroom van de derde kolom naar de eerste kolom wordt geleid en daar op een hoger punt dan de ruwe waterige ethanol wordt ingevoerd.
11. Werkwijze volgens conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de fractionering in de derde kolom zo wordt uitgevoerd dat de hoger-kokende verontreinigingen bevattende zijstroom of zijstromen die vanuit een lager gedeelte van de derde kolom worden afgevoerd, meer dan 90 gew.% van de hoger-kokende verontreinigingen bevatten.
12. Werkwijze volgens conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de fractionering in de derde kolom bij atmosferische druk of een druk tot 2 bar abs. wordt uitgevoerd.

13. Werkwijze volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de eerste destillatiekolom een extractieve destillatiekolom is waarbij water in het bovenste deel van de kolom wordt geleid.

5 14. Werkwijze volgens conclusies 1-13, met het kenmerk, dat in de eerste destillatiekolom superatmosferische druk wordt toegepast.

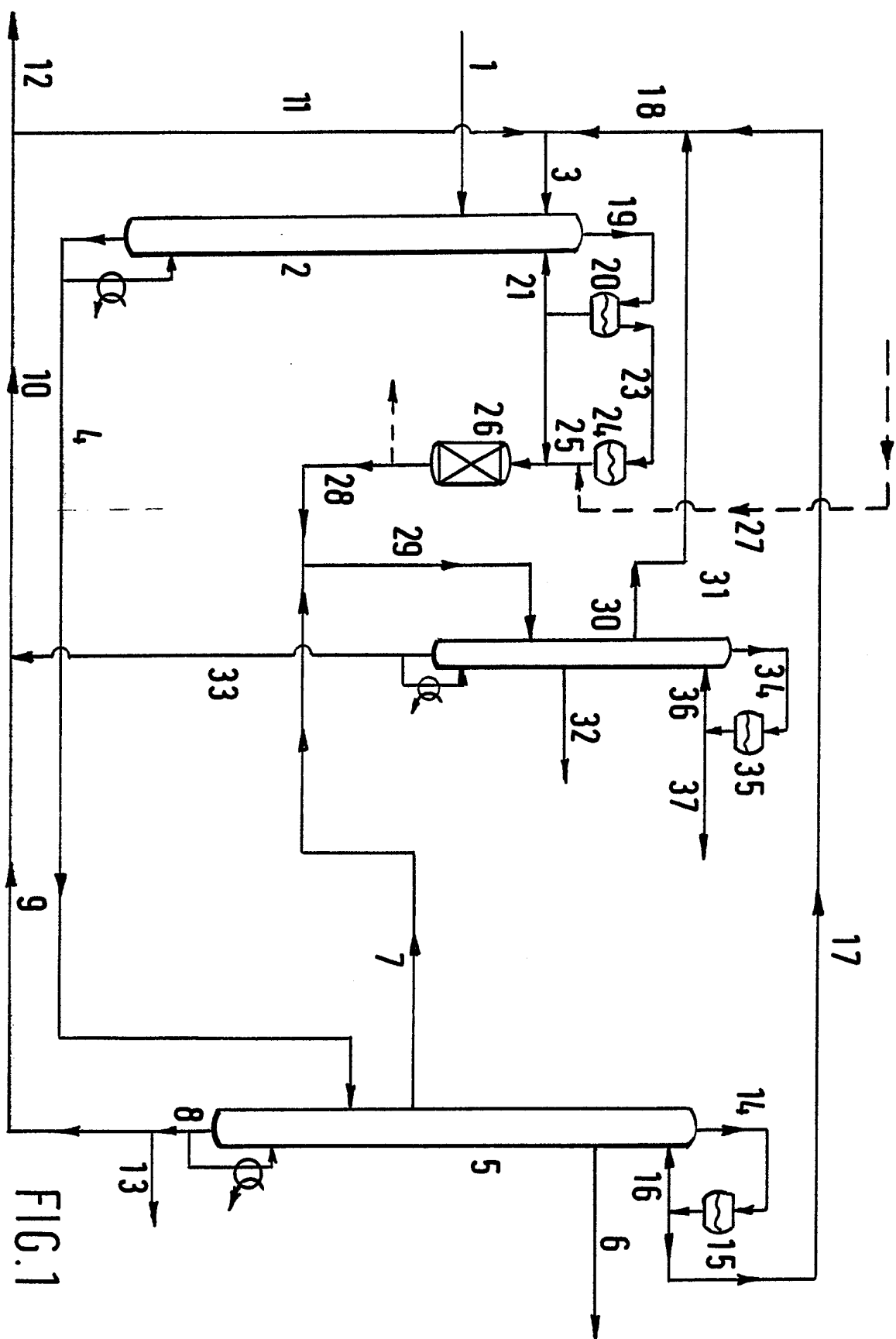


FIG. 1

8003405