

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 041 A7



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

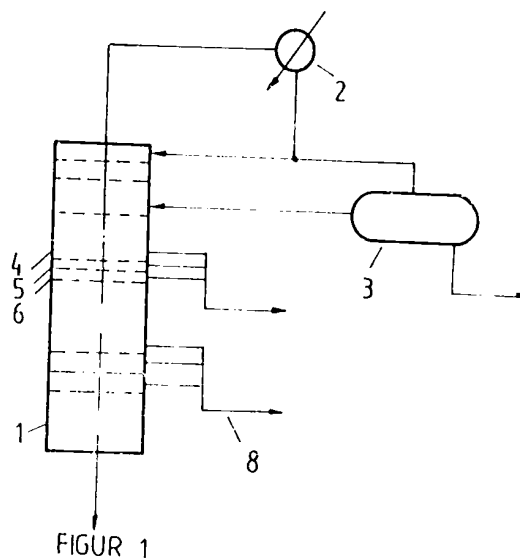
5(51) C 07 C 29/82
C 07 C 31/08

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 07 C / 316 306 8	(22)	02.06.88	(45)	03.10.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Schubert, Hans, Dipl.-Ing.; Hytrek, Gerhard, Dipl.-Ing.; Hoppe, Klaus, Dr.-Ing.; Bürger, Wilfried, Dipl.-Ing.; Lessig, Klaus, Dipl.-Ing., DD				
(73)	VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3–5, Grimma, 7240, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Absolutalkohol ausgehend von Gärungsalkohol				

(55) Absolutalkohol; Azeotropdestillation; Seitenabzug;
Konzentrationsprung; Abscheider

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur ökonomischen Herstellung von Absolutalkohol mit niedrigem Gehalt an Aldehyden von ≤ 4 mg/l ausgehend von Gärungsalkohol und anderen Begleitstoffen des Alkohols auf destillativem Wege. Der Absolutalkohol wird sowohl in der Pharmazie, als auch in der chemischen Industrie eingesetzt. Möglich ist auch der Einsatz als Motorenkraftstoff. Zum Abbau der hohen Aldehydkonzentration im Gebiet des Konzentrationsprunges des Ethanol von etwa 100 Ma.-% auf etwa 50 Ma.-% wird etwa in der Mitte dieses Bereiches ein flüssiger oder dampfförmiger Seitenstrom abgezogen, um den Aldehyd Gehalt im Absolutalkohol zu senken. Fig. 1



Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Absolutalkohol mit einem geringen Anteil an Aldehyden $\leq 4 \text{ mg/l}$, ausgehend von Gärungsalkohol durch Azeotropdestillation im Normal- oder Überdruckbereich unter Einsatz von Schleppmittel, ohne dieses im Überschuß zu dosieren, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Zone des Konzentrationssprunges (7) des Ethanol im Antriebsteil der Entwässerungskolonne ein flüssiger oder dampfförmiger Seitenstrom (8) abgezogen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Absolutalkohol mit niedrigem Gehalt an Aldehyden $\leq 4 \text{ mg/l}$ ausgehend von Gärungsalkohol und anderen Begleitstoffen des Alkohols. Der Anteil wird sowohl in der Pharmazie, als auch in der chemischen Industrie eingesetzt. Möglich ist auch der Einsatz als Motorenkraftstoff.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Unabhängig vom benutzten Schleppmittel, z.B. Cyclohexan oder Benzen, werden bei allen Azeotropdestillationsverfahren eine Entwässerungskolonne zur Produktion von Absolutalkohol sowie eine zweite Kolonne zur Aufarbeitung der wasserreichen Phase eingesetzt, wobei diese zweite Kolonne durchaus noch andere Aufgaben erfüllen kann, wie z. B. als Konzentrationskolonne für den Rohsprit aus der Maischesäule. Am Kopf der Entwässerungskolonne wird ein heterogenes Azeotrop erzeugt und in einem Abscheider in eine schleppmittelreiche und eine wasserreiche Phase aufgetrennt. In der Chemischen Technik 39. Jg., Heft 8, August 1987, Seite 331–334 ist dies ausführlich beschrieben. Im unteren Teil der Entwässerungskolonne ist ein großer Konzentrationssprung des Ethanol und Cyclohexans zu erkennen, der für alle eingesetzten Schleppmittel typisch ist. Er wird auch von einem Temperatursprung begleitet.

Die schleppmittelreiche Phase wird in die Entwässerungskolonne zurückgeführt. Die wasserreiche Phase wird von einer anderen Kolonne verarbeitet. Zur besseren Annäherung an das Azeotrop wird meist direkter Rücklauf aus der Kondensation auf den obersten Boden aufgegeben. Da das Verfahren einen hohen Energieverbrauch hat, wird oft versucht, leichte Phase auf den obersten Boden aufzugeben. Dadurch sinkt der Energieverbrauch für die Entwässerungskolonne. Allerdings steigt andererseits der Energieaufwand für die Aufarbeitungskolonne. Bei hydraulischen Belastungsschwankungen der Kolonne gelangen Aldehyde, Ester und andere Gärungsbegleitstoffe verstärkt in den Sumpf. Es gibt Konzentrationsschwankungen im Zielprodukt. Die Qualität des erhaltenen Absolutalkohols kann nur durch Verwendung eines bereits sehr reinen Zulaufs zur Entwässerungskolonne garantiert werden. Dies bedeutet nach konkreter Qualitätsforderung einen erhöhten Energieaufwand in der vorgeschalteten Anlage und eine größere Menge dort abzuziehenden technischen Alkohols, der die Ausbeute verschlechtert.

Gemäß DD-PS 216634 wird mit Hilfe von im Überschuß dosierten Schleppmittel versucht, das Rücklaufverhältnis und damit auch den Energieaufwand in der Entwässerungskolonne zu minimieren. Zur Beseitigung des Schleppmittelüberschusses kann mit einem Seitenstromabzug an der Stelle der höchsten Schleppmittelkonzentration gearbeitet werden. Die Stelle der höchsten Aldehyd- und Spurenkomponentenkonzentration befindet sich jedoch dort, wo die Ethanolkonzentration von etwa 100% auf etwa 50% abfällt, wo also Ethanol in einer höheren Konzentration als das Schleppmittel auftritt. Daraus ist ersichtlich, daß durch die Beseitigung des Schleppmittelüberschusses die Konzentration von Aldehyden und anderen Spurenkomponenten in keiner Weise verändert wird, bzw. die Komponenten im produzierten Absolutalkohol nicht verringert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines ökonomischen Verfahrens zur Gewinnung von Absolutalkohol mit einem deutlich verringerten Gehalt an Aldehyden $\leq 4 \text{ mg/l}$ ausgehend von Gärungsalkohol bzw. eines Verfahrens, das bei Aldehydgehalt bis 200 mg/l im Zulauf der Entwässerungskolonne eine Senkung des Trennaufwandes in der vorgeschalteten Anlage ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einfachen technischen Mitteln ein Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol mit einem geringen Anteil an Aldehyden $\leq 4 \text{ mg/l}$ ausgehend von Gärungsalkohol durch Azeotropdestillation im Normal- oder Überdruckbereich unter Einsatz eines Schleppmittels zu schaffen. Dabei soll die Aldehydzulaufkonzentration der Entwässerungskolonne bis 200 mg/l betragen dürfen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus der Zone des Konzentrationssprunges des Ethanol im Antriebsteil der Entwässerungskolonne ein flüssiger oder dampfförmiger Seitenstrom abgezogen wird.

Durch die Erfindung ist es möglich, Alkohol mit einer höheren Aldehydkonzentration bis 200 mg/l in die Entwässerungskolonne einzuspeisen, als die Aldehydkonzentration im Absolutalkohol beträgt. Bisher wurde ein Teil der Aldehyde über Kopf der Entwässerungskolonne abgetrennt, der andere Teil ging in den Sumpf in den Absolutalkohol. In der Zone der Anreicherung des Ethanol bildet sich durch Umsetzung des Ethanol zusätzlich Acetaldehyd, so daß am oberen Rand dieser Zone sich in

unerwarteter Weise eine höhere Konzentration dieses Aldehyds und auch anderer Komponenten aufbaut. Diese Komponenten gehen schließlich in den Sumpf der Kolonne in den Absolutalkohol über. Die Erscheinung tritt auch bei anderen Schleppmitteln auf, wie z. B. bei Benzol, Trichlorethylen, Hexan usw. Insbesondere bei Störungen im hydraulischen Regime der Kolonne gelangen diese Verunreinigungen verstärkt in den Kolonnensumpf, falls diese Komponenten nicht in solcher Weise abgezogen werden, wie es das erfindungsgemäße Verfahren vorsieht.

Die Kolonne kann mit direktem Rücklauf vom Kondensator gefahren werden und wird so beheizt, daß über den externen Abscheider und die internen Abscheider mit Hilfe der schweren Phase das gesamte Wasser ausgeschleust wird. Durch Dosierung oder Entzug des Schleppmittels wird das Konzentrationsprofil in der Entwässerungskolonne fixiert. Damit liegt die Zone der sprunghaften Konzentrationsänderung des Schleppmittels von etwa 50 % auf annähernd 0 % fest. Für diese Zone existieren für den jeweiligen Arbeitsdruck und das benutzte Schleppmittel charakteristische Temperaturen, so daß man ohne zusätzliche Probenahme den Konzentrationsverlauf kennt. In dieser Zone reichern sich die Aldehyde und einige andere Gärungsbegleitstoffe an. Durch flüssigen oder dampfförmigen Abzug des Mediums im Seitenstrom in sehr geringer Menge in der Zone des Konzentrationssturzes gelingt es, die Anreicherung an Aldehyden und anderen Gärungsbegleitstoffen zu unterbinden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Beispielen einer bei Normaldruck arbeitenden Entwässerungskolonne erläutert:

1. Beispiel

Es sollen 249 l/h Alkohol mit einem Gehalt von 5,6 Ma.-% Wasser und einem Aldehydgehalt von 20 mg/l auf einen Wassergehalt von 0,1 Ma.-% und einen Aldehydgehalt von 4 mg/l reduziert werden. Im bisher üblichen Verfahren muß dann der der Entwässerungskolonne zulaufende Rohsprit ebenfalls einen Aldehydgehalt von 4 mg/l aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht höhere Aldehydkonzentrationen im Zulauf. Der Restschleppmittelgehalt darf 1 mg/l nicht übersteigen. Die Verarbeitung wird in einer Entwässerungskolonne mit 46 Ventilböden bei einem Bodenabstand von 150 mm und einem Kolonnendurchmesser von 500 mm vorgenommen. Aus dem Kondensator geht ein Teil der Flüssigkeit als direkter Rücklauf auf den obersten Boden, der Rest gelangt in den Abscheider, wo die heterogene Flüssigkeit sich in leichte und schwere Phase trennt. Die Gesamtmenge der schweren Phase aus dem Abscheider 3 beträgt 260 l/h. Durch Zugabe bzw. Entnahme von Schleppmittel wird die Zone des starken Abfalls der Schleppmittelkonzentration so fixiert, daß sie am 20. Boden nach unten fortschreitend beginnt. Bei Normaldruck am Kopf der Kolonne und unter Berücksichtigung des Druckverlustes der Böden entspricht dies einer Temperatur von etwa 66°C.

Am 15. Boden von unten wird im Seitenstrom dampfförmig eine Menge von 10 kg/h Ethanol-Cyclohexangemisch mit erhöhtem Aldehydanteil abgezogen, wobei die Ethanolkonzentration bei 75 Ma.-% und die Cyclohexankonzentration bei 25 Ma.-% liegt. Die Aldehydkonzentration liegt bei 200 mg/l. Die Ausbeute an Absolutalkohol steigt von 97 % auf 99 % zu Lasten des technischen Alkohols.

2. Beispiel

Entsprechend dem ersten Beispiel sollen die gleichen Mengen an Alkohol mit 5,6 Ma.-%, aber einem Aldehydgehalt von 200 mg/l, auf einen Wassergehalt von 0,1 Ma.-% und einen Aldehydgehalt von 4 mg/l reduziert werden. Der Restschleppmittelgehalt an Cyclohexan darf auch hier 1 mg/l nicht übersteigen.

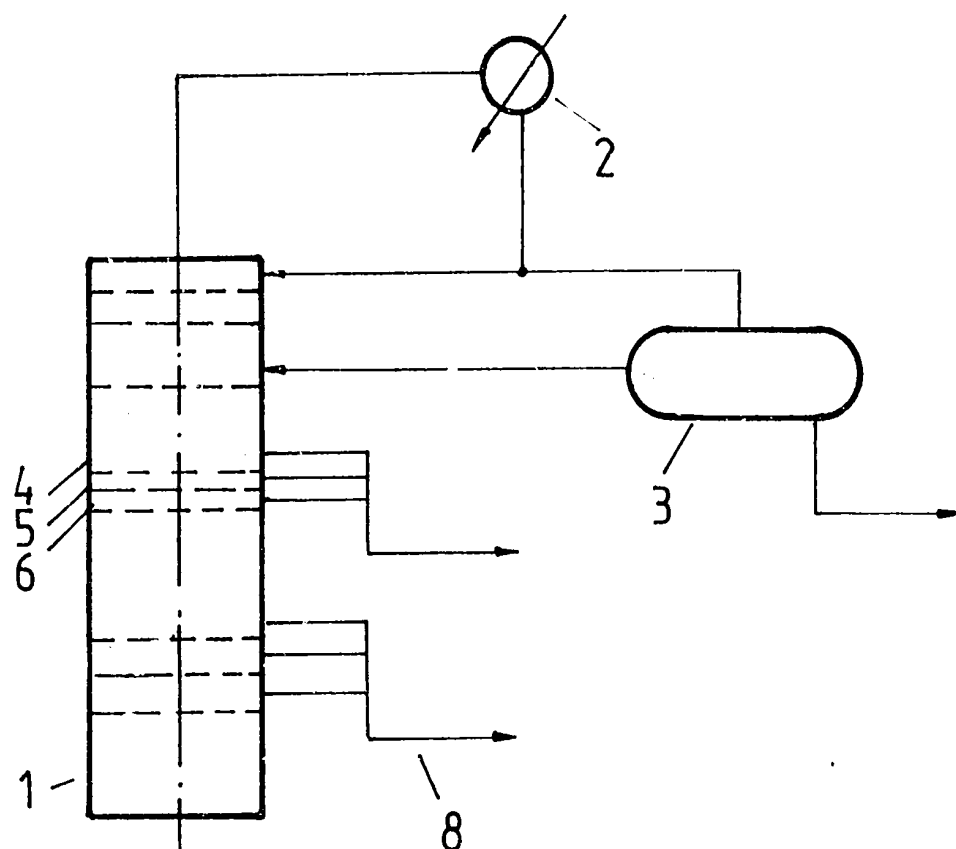
Es wird die gleiche Kolonne wie im ersten Beispiel benutzt. Die Gesamtmenge der schweren Phase aus dem Abscheider 3 beträgt 260 l/h. Die Zone des starken Abfalls der Schleppmittelkonzentration wird wie im Beispiel 1 eingestellt.

Am 15. Boden von unten wird im Seitenstrom flüssig eine Menge von 20 kg/h Ethanol-Cyclohexangemisch abgezogen. Die Aldehydkonzentration beträgt bis zu 200 mg/l Aldehyd im Seitenstrom.

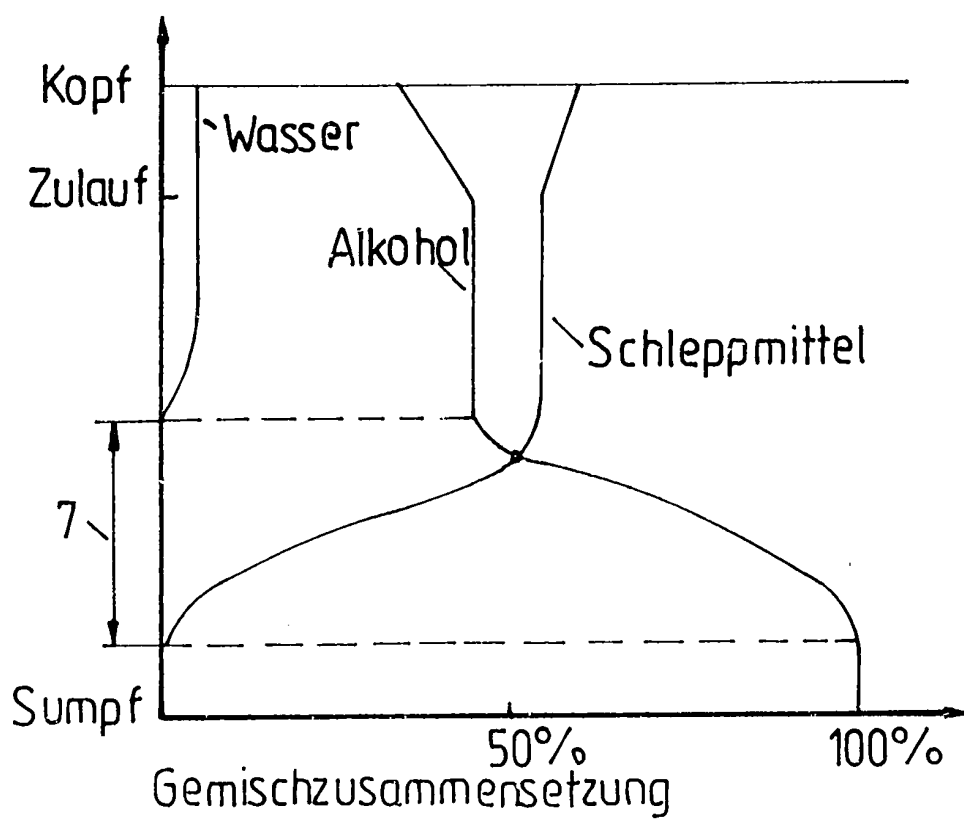
3. Beispiel

Wie im ersten und zweiten Beispiel soll in der gleichen Kolonne die gleiche Menge Alkohol von 249 l/h mit derselben Wasserkonzentration und einem Aldehydgehalt von 20 mg/l mit dem Schleppmittel Trichlorethylen auf einen Wassergehalt von 0,1 Ma.-% und einen Aldehydgehalt von 2 bis 4 mg/l reduziert werden.

Am 20. Boden wird eine Temperatur von 80,5°C eingestellt. Durch Seitenstromabzug erfolgt am 15. Boden von unten die Entnahme von 8 kg/h Trichlorethylen-Ethanolgemisch mit einer Konzentration von 200 mg/l Aldehyd.



FIGUR 1



FIGUR 2