



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 249 248 A1

4(51) C 02 F 1/58
C 02 F 1/28
B 01 D 15/08
B 01 J 8/02
B 01 J 20/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 290 545 8	(22)	26.05.86	(44)	02.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Gaskombinat Schwarze Pumpe – Stammbetrieb, 7610 Schwarze Pumpe, DD
(72) Schmidt, Monika, Dipl.-Chem.; Wrobel, Gabriele; Röder, Siegfried; Pannasch, Klaus; Prott, Erhard, Dipl.-Chem.; Gasde, Jürgen, Dipl.-Chem.; Schötz, Hubert, Dipl.-Ing.; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Hellmig, Reinhard, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Butylacetat

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Wasseraufarbeitung. Ziel der Erfindung ist die Rückgewinnung von Butylacetat. Aufgabe der Erfindung ist eine technische Lösung zur Realisierung des Ziels durch Rückgewinnung von in wäßriger und/oder gasförmiger Phase gelöstem Butylacetat. Die Realisierung erfolgt über ein Adsorptionsverfahren unter Verwendung eines Adsorberharzes. Mögliches Anwendungsgebiet der Erfindung ist besonders die Wasseraufarbeitung der Kohledruckvergasung.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 249 248 A1

4(51) C 02 F 1/58
 C 02 F 1/28
 B 01 D 15/08
 B 01 J 8/02
 B 01 J 20/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F / 290 545 8 (22) 26.05.86 (44) 02.09.87

(71) VEB Gaskombinat Schwarze Pumpe – Stammbetrieb, 7610 Schwarze Pumpe, DD
 (72) Schmidt, Monika, Dipl.-Chem.; Wrobel, Gabriele; Röder, Siegfried; Pannasch, Klaus; Prott, Erhard, Dipl.-Chem.; Gasde, Jürgen, Dipl.-Chem.; Schötz, Hubert, Dipl.-Ing.; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Hellmig, Reinhard, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Butylacetat

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Wasseraufarbeitung. Ziel der Erfindung ist die Rückgewinnung von Butylacetat. Aufgabe der Erfindung ist eine technische Lösung zur Realisierung des Ziels durch Rückgewinnung von in wäßriger und/oder gasförmiger Phase gelöstem Butylacetat. Die Realisierung erfolgt über ein Adsorptionsverfahren unter Verwendung eines Adsorberharzes. Mögliches Anwendungsgebiet der Erfindung ist besonders die Wasseraufarbeitung der Kohledruckvergasung.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 249 248.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Butylacetat aus butylacetathaltigen Flüssigkeiten und/oder Gasen, beispielsweise aus butylacetathaltigen wäßrigen Lösungen, die beim Entphenolungsprozeß von Gaswässern der Kohleveredlung anfallen, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Butylacetat adsorptiv an ein makroporöses, hydrophiles Absorberharz mit einer inneren Oberfläche von $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ gebunden und von diesem Absorberharz durch an sich bekannte Verfahren der Desorption mittels organischer Lösungsmittel oder Wasserdampf desorbiert und aus dem dabei entstehenden Butylacetat-Lösungsmittel-Gemisch bzw. Butylacetat-Dampf-Gemisch abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei zusätzlichem Vorhandensein von Ammoniak und/oder Butanol eine selektive Abtrennung des Butylacetates erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Butylacetat aus wäßrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern oder Prozeßwässern der Industrie. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Aufarbeitung von butylacetathaltigen wäßrigen Lösungen, die bei der extraktiven Entphenolung von Prozeßwässern der Kohleveredlung anfallen. Darüber hinaus kann das Verfahren zur Reinigung butylacetathaltiger Abwässer in der chemischen Industrie verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Butylacetate sind äußerst wichtige Lösungsmittel für z. B. Zelluloid, Zellulosenitrat oder Chlorkautschuk, weiterhin werden sie als Extraktionsmittel oder in Lackverdünnern eingesetzt. Zwangsläufig fallen daher in vielen Stellen der Industrie butylacetathaltige Abwässer an, aus denen der Wasserschadstoff Butylacetat entfernt werden muß.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet für Butylacetat ist die Extraktion von Phenolen aus den bei der thermischen Kohleveredlung in größeren Mengen anfallenden phenolhaltigen Prozeßwässern. Butylacetate weisen besonders hohe Verteilungskoeffizienten für Phenol bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion aus wäßrigen Lösungen auf und stellen daher fast ideale Extraktionsmittel dar. Die dazu bereits in den 30er Jahren entwickelten technischen Verfahren haben einen hohen Stand erreicht und sind in der Literatur, z. B. in dem Standardwerk von Dierichs und Kubička „Phenole und Basen“, Akademie-Verlag Berlin 1958, ausführlich beschrieben.

Nachteilig an dem Phenolextraktionsverfahren mit Butylacetat sind die merklichen Verluste an Extraktionsmittel. Diese Verluste ergeben sich vorwiegend aus der partiellen Hydrolyse des Butylacetats unter den Prozeßbedingungen und den technischen Grenzen der Rückgewinnung des im Kreislauf geführten Extraktionsmittels. Bekannt ist die Rückgewinnung des gelösten Butylacetats aus dem extrahierten Prozeßwasser durch Azeotropdestillation in den sogenannten Wasserkolonnen, bei der Azeotrope von Butylacetat, Butanol und Wasser im Siedebereich von $85-92^\circ\text{C}$ über Kopf abgetrieben werden bis zu Restgehalten $< 10 \text{ g Butylacetat/m}^3 \text{ Wasser}$ im Kolonnenablauf. Das Kopfprodukt wird entweder direkt durch Aufgabe eines Teilstromes von extrahiertem Wasser kondensiert und in die Pumpvorlage vor der Kolonne zurückgeführt oder nach indirekter Kondensation und Kühlung geschieden in eine aufschwimmende Butylacetatphase, die wieder für den Extraktionsmittelkreislauf genutzt wird, und eine wäßrige Phase, die nur bedingt wieder in das Verfahren eingebunden werden kann, so daß eine Rückgewinnung des darin gelösten Butylacetates nicht möglich ist. Dieser und weitere Nachteile des o. g. Verfahrens ergeben sich insbesondere für Einsatzwässer aus den Prozessen der Ent- und Vergasung von Kohle, die durch ihren Gehalt an freiem Ammoniak gekennzeichnet sind. Der freie Ammoniak stellt eine Hauptursache für die genannten Hydrolyseverluste von Butylacetat dar. Die Absenkung des NH_3 -Gehaltes im zu extrahierenden Wasser wird teilweise durch Vorschaltung einer thermischen NH_3 -Abtriebsstufe erreicht. Die verbleibenden NH_3 -Restgehalte führen jedoch immer noch zu beträchtlichen Hydrolyseverlusten. Diese NH_3 -Restgehalte reichern sich beim Abtrieb in Wasserkolonnen in der wäßrigen Phase des Kopfproduktes an. Eine naheliegende Rückführung dieses Produktes in das Zulaufwasser zu den Wasserkolonnen zum Zwecke der Rückgewinnung des darin enthaltenen Butylacetates würde zu einer Aufkonzentrierung dieses Kreislaufes mit NH_3 und damit zu stark erhöhten Hydrolyseverlusten von Butylacetat führen. Daher wird die wäßrige Phase des Kopfproduktes der Wasserkolonnen in einer Verfahrensstufe vor dem NH_3 -Abtrieb zurückgeführt. Dabei tritt die völlige Hydrolyse des enthaltenen Butylacetates ein und damit ein erhöhter Produktionsverbrauch.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine ökonomisch günstigere und wirksamere Abtrennung und Rückgewinnung von Butylacetat aus wäßrigen Lösungen zu gewährleisten, die Mängel der bisher bekannten technischen Lösungen zu beseitigen und den Belangen des Umweltschutzes Rechnung zu tragen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein energetisch vorteilhaftes und apparativ einfaches Verfahren zur Abtrennung von Butylacetat aus wäßrigen Lösungen aufzuzeigen, das es gleichzeitig gestattet, das Butylacetat für ein Recycling oder eine andere wirtschaftliche Wiederverwendung zurückzugewinnen und das keine zusätzlichen Abprodukte ergibt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man die butylacetathaltigen wäßrigen Lösungen über Adsorberharze mit einer inneren Oberfläche von über $800\text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise über $1000\text{ m}^2/\text{g}$ leitet, wobei das Butylacetat vollständig adsorptiv gebunden wird und nach Erschöpfung des Adsorberharzes das Butylacetat durch Überleiten von Wasserdampf oder geeigneten Chemikalien wieder desorbiert wird. Nach Kondensation des bei der bevorzugten Desorption mit Wasserdampf anfallenden Dampfgemisches wird das Butylacetat durch einfaches Abscheiden zurückgewonnen. Die anfallende wäßrige Phase wird in das aufbereitete Abwasser zurückgeführt.

Bei der im erfindungsgemäßen Verfahren weniger bevorzugten Desorption des Butylacetates mit organischen Lösungsmitteln, z. B. niederen Alkoholen oder Ketonen, erfolgt die anschließende Trennung von Butylacetat und Lösungsmittel unter Nutzung der bekannten technischen Mittel, z. B. durch Destillation.

Bei den vorzugsweise verwendeten Adsorberharzen handelt es sich z. B. um hydrophile, durch Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren hergestellte Adsorbenzien mit einer inneren Oberfläche von 800 bis $1600\text{ m}^2/\text{g}$, die z. B. als Wofatit® Y 77, Hersteller: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, kommerziell erhältlich sind. Überraschenderweise erwiesen sich derartige Adsorberharze als hocheffektiv zur Sorption von Butylacetat. Dieser Befund war nicht zu erwarten, denn die bislanglich zur Adsorption organischer Stoffe aus wäßrigen Lösungen verwendeten bekannten Adsorbenzien wie Aktivkohle, nichtionogene Adsorberpolymere mit inneren Oberflächen von 200 bis $600\text{ m}^2/\text{g}$ anionenaktive Adsorberharze, Aluminiumoxide oder Tonerden sind bekanntlich völlig ungeeignet für die Adsorption von Butylacetat.

Aufgrund ihrer sehr großen inneren Oberfläche weisen die erfindungsgemäß verwendeten Adsorberharze eine sehr hohe Arbeitgeschwindigkeit und eine überragende Adsorptionskapazität auf. Daher können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst wäßrige Lösungen mit hohen Gehalten an Butylacetat gereinigt werden, ohne daß ein merkbarer Schlupf an Butylacetat in der gereinigten wäßrigen Lösung nachweisbar ist. Der Restgehalt an dem Wasserscheidstoff Butylacetat liegt so niedrig, daß die erfindungsgemäß gereinigten Abwässer und Prozeßwässer, falls keine anderen Inhaltsstoffe stören, direkt in öffentliche Vorfluter eingeleitet werden können.

Die hohe Adsorptionskapazität und leichte Regenerierbarkeit der bevorzugten Adsorberharze sind die Voraussetzung für eine ökonomische Rückgewinnung des adsorbierten Butylacetates. Hierbei kommt dem Einsatz von Wasserdampf eine verfahrensbestimmende Bedeutung zu. Da Butylacetate mit Wasser nicht mischbar sind, können sie durch einfaches Abscheiden aus dem kondensierten Dampfgemisch abgeschieden werden. Die an sich mögliche Verwendung organischer Lösungsmittel zur Desorption des Butylacetates würde eine destillative Auftrennung des Lösungsmittel/Butylacetat-Gemisches erforderlich machen und damit einen erhöhten Energieaufwand gegenüber der Wasserdampfdesorption erfordern. Die Lösungsmitteldesorption bringt aber Vorteile, wenn das Lösungsmittel/Butylacetat-Gemisch direkt weiter verarbeitet werden kann.

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Die bei der Entphenolungsanlage bei der Aufarbeitung des Gaswassers aus der thermischen Kohleveredlung mittels Butylacetat als Extraktionsmittel anfallende wäßrige Phase hat durchschnittlich folgende Qualität:

— Butylacetatgehalt	0,5 %
— Butanolgehalt	0,5 %
— NH_3 -Gehalt	10–15 g/l

Die wäßrige Phase mit einer Temperatur von ca. 20°C im Zulauf wird im Aufstrom durch ein Adsorberharzbett, bestehend aus 20 l Wofatit® Y 77 geleitet, das stationär in einer Kolonne von $l = 830\text{ mm}$ und einem Außendurchmesser $d = 270\text{ mm}$ angeordnet ist. Die Beladung des Harzes erfolgt mit einer Fließgeschwindigkeit von $\sim 6\text{ m/h}$. Es konnten 816 l der wäßrigen Lösung mit einem Restgehalt von $0,01$ – $0,10\%$ Butylacetat im Ablauf erhalten werden, ehe der Durchbruch erfolgte. Bei einem Butylacetatgehalt von $0,45\%$ im Ablauf wurde die Beladung abgebrochen.

Die Desorption erfolgte mit $20\text{ kg } 0,5\text{-MPa-Dampf}$. Der erhaltene Dampfstrom wurde kondensiert, gekühlt und in die beiden entstehenden Phasen aufgetrennt. Es konnten $4,3\text{ l}$ Butylacetatphase zurückgewonnen werden.