

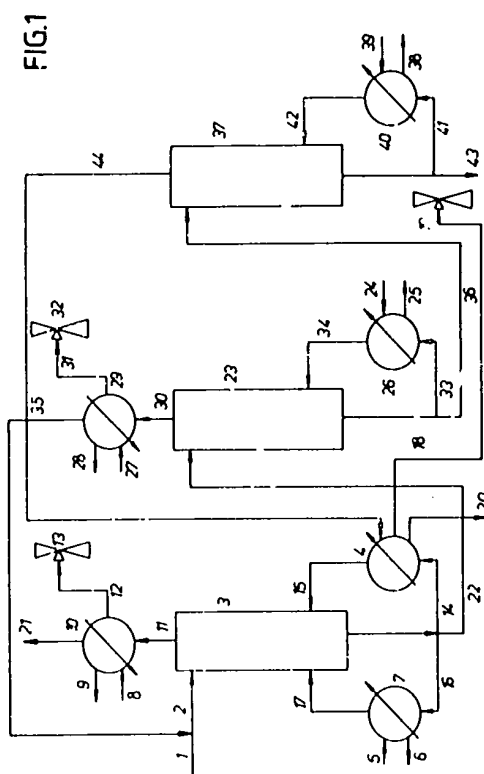
(21)	WP C 07 C / 326 723 5	(22)	20.03.89	(44)	11.07.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ Leuna 3, 4220, DD
(72)	Lifka, Werner, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Entwässerung carbochemischer Phenole
------	--

(55) Phenole, carbochemische; Entwässerung; Phenole, wasserhaltige; Braunkohlen, mitteldeutsche; Schwelprodukte; Abwässer, phenolhaltige; Zerlegung, thermische

(57) Das Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger, carbochemischer Rohphenolgemische, die aus Schwelprodukten mitteldeutscher Braunkohlen und aus industriellen, phenolhaltigen Abwässern, gereinigt durch Extraktion mit einem selektiven Lösungsmittel, stammen und gemeinsam einer Aufarbeitung zugeführt werden, wird angewendet bei der Herstellung reiner Finalprodukte durch thermische Zerlegung, ohne Einsatz von Hilfsstoffen unter vermindertem Druck bei der Eindampfung, bei Wärmekopplung mit einer im Aufarbeitungsprozeß der Entwässerung nachgeschalteten thermischen Trennstufe. Es wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Entwässerung in zwei Stufen durchzuführen, in der ersten Eindampfstufe das wasserhaltige, carbochemische Rohphenolgemisch in der Weise einzudampfen, daß im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch Wasserkonzentrationen im Bereich von 1,2 bis 0,5 Masseanteile in % eingestellt werden, daß in der nachfolgenden zweiten Eindampfstufe bei einem, im Vergleich zur ersten Eindampfstufe, niedrigerem Druck die Restentwässerung auf Wasserkonzentrationen kleiner als 0,2 Masseanteile in % erfolgt, daß das phenolhaltige Wasserdampfkondensat der ersten Eindampfstufe aus dem Trennprozeß ausgeschleust und in üblicher Weise der Phenolrückgewinnung zugeführt und daß das stark phenolhaltige Wasserdampfkondensat der zweiten Eindampfstufe in das Rohphenoleingangsgemisch der ersten Eindampfstufe rückgeführt wird. Figur



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger, carbochemischer Rohphenolgemische, die aus Schwefelprodukten mitteldeutscher Braunkohlen und aus industriellen, phenolhaltigen Abwässern, gereinigt durch Extraktion mittels eines selektiven, leichter als Phenol siedenden Lösungsmittels, stammen und zur Herstellung reiner Finalprodukte gemeinsam einer thermischen Zerlegung zugeführt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Entwässerung bei vermindertem Druck in zwei Stufen mit unterschiedlich hohem Druckniveau erfolgt, daß in der ersten Eindampfstufe das wasserhaltige, carbochemische Rohphenolgemisch unter einem Druck im Bereich von 13,3 bis 30 kPa in der Weise eingedampft wird, daß im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch Wasserkonzentrationen im Bereich von 1,2 bis 0,5 Masseanteilen in % eingestellt werden, daß die Restentwässerung in der zweiten Eindampfstufe unter einem im Vergleich zur ersten Eindampfstufe unter einem im Vergleich zur ersten Eindampfstufe niedrigerem Druck im Bereich von 2,7 bis 10 kPa auf Wasserkonzentrationen kleiner als 0,02 Masseanteile in % im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch erfolgt, daß das phenolhaltige Wasserdampfkondensat der ersten Eindampfstufe aus dem Trennprozeß ausgeschleust und in üblicher Weise der Phenolrückgewinnung zugeführt, daß das stark phenolhaltige Wasserdampfkondensat der zweiten Eindampfstufe in das Rohphenoleingangsgemisch der ersten Eindampfstufe rückgeführt und daß zur Beheizung der ersten Eindampfstufe die Enthalpie des dampfförmigen Destillates und gegebenenfalls des Rücklaufes einer im Aufarbeitungsverfahren nachgeschalteten, energieintensiven thermischen Trennstufe genutzt wird.
2. Verfahren zur Entwässerung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der ersten Stufe der Eindampfung höchstens 90 Masseanteile in % der im Rohphenoleingangsgemisch enthaltenen Wassermenge abgedampft werden.
3. Verfahren zur Entwässerung nach Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Steuerung der Wasserkonzentrationen im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch der ersten Eindampfstufe der Druck im Außenraum der mit den Brüden durch Wärmekopplung mit der Entwässerung verknüpften thermischen Trennstufe beaufschlagten Umlaufverdampfer genutzt wird.
4. Verfahren zur Entwässerung nach Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Beheizung der ersten Eindampfstufe der Entwässerung die Enthalpie des dampfförmigen Destillates der thermischen Trennstufe zur Rückstandsabtrennung genutzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entwässerung wasserhaltiger carbochemischer Rohphenolgemische, die im wesentlichen aus Schwefelprodukten mitteldeutscher Braunkohlen und aus industriellen, phenolhaltigen Abwässern, gereinigt durch Extraktion mittels eines selektiven, leichter als Phenol siedenden Lösungsmittels, stammen und gemeinsam zur Herstellung reiner Finalprodukte einer thermischen Zerlegung zugeführt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Nach dem Stand der Technik ist ein Verfahren zur kontinuierlichen destillativen Aufarbeitung wäßriger, carbochemischer Rohphenolgemische in Fraktionen und reine Finalprodukte bekannt, bei dem in der ersten Trennstufe des thermischen Aufarbeitungsverfahrens der Hauptanteil an Wasser im Rohphenolgemisch destillativ oder rektifikativ entfernt wird und nach Rückstandsabtrennung und Vorfraktionierung in eine Phenolfraktion (Destillat) und in eine Fraktion der isomeren Kresole und Xylenole (Sumpfprodukt) die Restentwässerung und die Rückgewinnung des restlichen, aus der Extraktion der phenolhaltigen Abwässer stammenden Lösungsmittels, im allgemeinen n-Butylacetat, in einer sogenannten, im Destillatstrom der Vorfraktionierung nachgeschalteten Kolonne, der Vorlaufkolonne, erfolgt (DD 225728). Durch prozeßbedingte Schwankungen im Wassergehalt des Rohphenolgemisches der Entwässerung treten bei der n-Butylacetat-Rückgewinnung bei gleichzeitiger Restentwässerung trotz des Einsatzes von Kolonnen mit sehr hohen Bodenzahlen und Rücklaufverhältnissen von 40:1 bis 60:1 auch bei der Einstellung hoher Phenolkonzentrationen im Vorlauf (Destillat) zeitweise, relativ hohe, unerwünschte n-Butylacetatkonzentration im Sumpfprodukt der Vorlaufkolonne auf, die die Herstellung eines qualitätsgerechten Reinphenols, das von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung ist, nachteilig beeinflussen und gefährden.

Eine vollständige Wasserabtrennung in der einstufigen Entwässerung verbietet sich aus ökonomischen Gründen, da mit zunehmendem Entwässerungsgrad des Rohphenolgemisches der Phenolanteil im abgetrennten Wasser (Destillat) und damit die Aufwendungen zur Phenolrückgewinnung erheblich ansteigen. Damit ist dieses Verfahren weder ausreichend betriebssicher, noch kann es hinsichtlich der spezifischen ökonomischen Aufwendungen befriedigen.

Es wurde bereits ein Verfahren zur Herstellung reiner carbochemischer Phenole aus Rohphenolgemischen vorgeschlagen, bei dem in Modifizierung des Verfahrens nach DD 225 728 der die n-Butylacetat-Rückgewinnung behindernde Einfluß des Restwassers in der Vorlaufkolonne durch eine zeitweise intermittierende Fahrweise der Kolonne mit, bezogen auf die organische Phase des Destillates, totalem Rücklauf, gemindert wird. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen außer in den erhöhten regelungstechnischen Aufwendungen in der durch die intermittierende Rücklaufaufgabe bedingten stoßweisen Arbeitsweise der Kolonne und ihren Auswirkungen in den nachfolgenden Verfahrensstufen.

Bekannt ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von reinem Phenol aus einem wäßrigen Rohphenolgemisch, bei dem sowohl die leichter als auch die schwerer als Phenol siedenden Verunreinigungen in einer thermischen Trennstufe vom Phenol abgetrennt werden, wobei am Kopf der Kolonne nach mechanischer Phasentrennung mit Wasser gesättigtes Phenol als Rücklauf aufgegeben, reines Phenol mit einer Wasserkonzentration von 0,1 Masseanteilen in % als flüssiger Seitenstrom der Obersäule entnommen und die schwerersiedenden Komponenten am Kolonnensumpf als stark phenolhaltiger Rückstand abgeführt werden (WO 88/03 524). Die Nachteile dieses Verfahrens sind, daß sowohl die Phenolanteile im Wasserdampfkondensat und im Rückstand als auch die Wasserkonzentration im Reinphenol relativ hoch sind und die Reinphenolqualität dadurch in zahlreichen Anwendungsfällen nicht mehr den Anforderungen entspricht.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ohne den Einsatz von Hilfsstoffen, bei erheblicher Verringerung des spezifischen energetischen Aufwandes, die Phenolkonzentration im Destillat und die Wasserkonzentration im Sumpfprodukt bei der destillativen Entwässerung des carbochemischen Rohphenolgemisches zu verringern und damit die Aufarbeitungskosten in den nachfolgenden Verfahrensstufen weiter zu senken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur destillativen Entwässerung wasserhaltiger, carbochemischer Rohphenolgemische bei vermindertem Druck mit geringeren energetischen Aufwendungen zur Phenolrückgewinnung aus dem Wasserdampfkondensat und Wärmekopplung dieser mit einer im Aufarbeitungsverfahren nachgeschalteten, energieintensiven Trennstufe zur Verringerung des spezifischen Verdampfungs- und Kondensationsaufwandes zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer ersten Eindampfstufe das wasserhaltige, carbochemische Rohphenolgemisch unter vermindertem Druck im Bereich von 13,3 bis 30 kPa in der Weise eingedampft wird, daß im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch, gesteuert durch den Druck im Außenraum der mit Brüden durch Wärmekopplung mit der Entwässerung verknüpften, thermischen Trennstufe beaufschlagten Umlaufverdampfer, Wasserkonzentration im Bereich von 1,2 bis 0,5 Masseanteilen in % eingestellt werden, dadurch sinkt die Phenolkonzentration im Wasserdampfkondensat von bei einstufigen Entwässerungsverfahren üblichen 11,9 Masseanteilen in % auf 4,7 bis 6,3 Masseanteile in %, entsprechend dem eingestellten Druck, gleichfalls sinkt die Sumpftemperatur auf Werte unter 403 K. In einer nachfolgenden, zweiten thermischen Trennstufe der Entwässerung erfolgt die Restentwässerung bei einem im Vergleich zur ersten Eindampfstufe niedrigerem Druck im Bereich von 2,7 bis 10 kPa auf Wasserkonzentrationen von kleiner 0,02 Masseanteilen in %. Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen der zweistufigen Gestaltung der Entwässerung bei unterschiedlich hohem Druckniveau und Rückführung des stark phenolhaltigen Wasserdampfkondensates der zweiten in das Rohphenoleingangsgemisch der ersten Eindampfstufe gelingt es, bei Senkung der Kosten zur Phenolrückgewinnung aus den Wasserdampfkondensaten, Wasserkonzentrationen im entwässerten Rohphenolgemisch einzustellen, die eine nachträgliche, die Abtrennung des aus der Extraktion der phenolhaltigen Abwässer stammenden Lösungsmittels n-Butylacetat behindernde Restentwässerung in einer nachgeschalteten Trennstufe erübrigt. Es war dabei davon auszugehen, daß bei der zweistufigen Gestaltung der Entwässerung und Rückführung des abdestillierten Wasserdampfkondensates der zweiten in das Eingangsgemisch der ersten Entwässerungsstufe ständig nennenswerte Mengen an n-Butylacetat im Kreislauf geführt würden, was überraschenderweise nicht beobachtet wurde, und damit Gefahren von erheblichen korrosiven Schädigungen für die verwendeten Apparaturen durch das sich bildende, saure Zerlegungsprodukt, das bei hoher thermischer Belastung und Verweilzeit verseiften Esters, bestanden. Des weiteren gelingt es durch das erfindungsgemäße Verfahren im Sumpf der ersten Stufe der Entwässerung temperaturmäßige Voraussetzungen zu schaffen, die eine Wärmekopplung durch Nutzung der Enthalpie des dampfförmigen Destillates und gegebenenfalls des Rücklaufes zur Eindampfung mit einer im Trennprozeß nachgeschalteten, energieintensiven Kolonne, vorzugsweise der Kolonne zur Rückstandsabtrennung, überhaupt erst ermöglicht. Obwohl bei der Reinherstellung carbochemischer Finalprodukte in einer Vielzahl thermischer Trennstufen (bei kontinuierlicher Fahrweise neun bis elf) wie Entwässerung, Rückstandsabtrennung, Vorfractionierung, Reinherstellung von Phenol, ortho-Kresol, meta-/para-Kresol-Fractionen unterschiedlicher Qualitäten und Xylenolfraction sehr hohe spezifische Aufwendungen zur Verdampfung erforderlich sind und bei der Kondensation Abwärmen in gleicher Größenordnung anfallen, sind Wärmekopplungen zur Entwässerung von carbochemischen Rohphenolgemischen, die bedingt durch die wesentlich höhere Verdampfungsenthalpie des Wassers im Vergleich zu den organischen Produkten besonders energieintensiv ist, mit anderen Kolonnen im Trennprozeß, bedingt durch die für die Aufarbeitung carbochemischer Phenole charakteristischen, relativ hohen Sumpf- und relativ niedrigen Destillattemperaturen, ohne erhebliche Druckanhebungen in einzelnen Trennstufen mit allen dabei nachteiligen Folgen, bisher nicht möglich gewesen. Auch Verfahren zur Anhebung der Destillattemperaturen durch Brüdenkompression haben, bedingt durch die hohen technischen Aufwendungen beim Einsatz von Treibstrahlverdichtern und die dabei erzielten geringen Effekte in der Temperaturanhebung der Destillate bei der Herstellung reiner carbochemischer Phenole technisch keine Bedeutung erlangt. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen damit in der erheblich geringeren Belastung der kostenaufwendigen Phenolrückgewinnung durch Senkung der spezifischen Phenolbelastung des in die Phenolrückgewinnung geführten Wasserdampfkondensates auf kleiner 50% im Vergleich zu den bei Verfahren mit einstufigen Entwässerungen üblichen Werten und darin, daß durch die Nutzung der Enthalpie der Brüden einer energieintensiven, im Trennprozeß der Entwässerung

nachgeschalteten Trennstufe zur Entwässerung des Rohphenolgemisches erhebliche Wärmemengen innerhalb des Verfahrens der Aufarbeitung carbochemischer Phenole in hoher Effektivität, mit, bedingt durch die relativ hohen Temperaturgradienten zwischen den kondensierenden Brüden und dem Sumpfprodukt, Wärmeübertragern geringer Abmessungen, ausgetauscht werden können, wodurch die spezifischen energetischen Aufwendungen zur Wasserabtrennung auf Werte kleiner 10% im Vergleich zu den üblichen Verfahren gesenkt werden können.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel und der beiliegenden Zeichnung erläutert. Die Figur zeigt die Ausführungsform bei der Eindampfung wäßriger, carbochemischer Rohphenolgemische nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise. Über die Rohrleitung 1 werden stündlich 9760 Masseteile eines wäßrigen, carbochemischen Rohphenolgemisches mit einer Wasserkonzentration von 7,1 Masseanteilen in % und einer Temperatur von 298 K mit dem rückgeführten, kondensierten Destillat der zweiten Eindampfstufe in einer Menge von stündlich 242 Masseteilen, einer Wasserkonzentration von 8,1 Masseanteilen in % und einer Temperatur von 330 K gemischt und gemeinsam über die Rohrleitung 2 als Eingangsgemisch der ersten Eindampfstufe auf den obersten Boden der Kolonne 3 aufgegeben. Diese Kolonne ist mit 7 Glockenböden bestückt und mit zwei, mit den Brüden der nachgeschalteten Rückstandskolonne beaufschlagten Umlaufverdampfern 4, einem für den Anfahrprozeß und zur Regelung bei erheblichen Durchsatzschwankungen erforderlichen, über die Rohrleitungen 5 und 6 mit Fremddampf beheizten Umlaufverdampfer 7, einen über die Rohrleitungen 8 und 9 mit Kühlwasser beaufschlagten Kondensator 10 und zur Erzeugung des verminderten Druckes mit einem über die Rohrleitungen 11 und 12 mit der Kolonne der ersten Eindampfstufe verbundenen Strahler 13 ausgerüstet. Die Wärmeübertragung von dem Heizmedium an das flüssige Sumpfprodukt erfolgt durch Naturumlauf über die Rohrleitungen 14 und 15 bzw. 16 und 17. Die Förderung der Brüden aus der nachgeschalteten Rückstandskolonne erfolgt dadurch, daß über die Rohrleitung 18 durch den Strahler 19 in den Außenräumen der mit den Brüden beaufschlagten Umlaufverdampfer ein im Vergleich zur Rückstandskolonne geringerer Druck eingestellt wird, wobei dieser Druck gleichzeitig zur Steuerung der Wasserkonzentration im aufkonzentrierten Rohphenolgemisch genutzt wird. Die Ableitung der konzentrierten Brüden in die im thermischen Trennprozeß nachgeschaltete, in Fig. 1 nicht dargestellte Vorfractionierungskolonne, erfolgt über die Rohrleitung 20. Bei einem Druck von 13,3 kPa am Kopf der ersten Eindampfstufe und einem Druck von 12 kPa im Außenraum der mit Brüden beaufschlagten Umlaufverdampfer ergeben sich eine Wasserdampfkondensatmenge (Destillat) von stündlich 727 Masseteilen mit einer Wasserkonzentration von 5,0 Masseanteilen in % und einer Temperatur von 328 K, die über die Rohrleitung 21 der Phenolrückgewinnung und ein aufkonzentriertes Rohphenolgemisch (Sumpfprodukt) in einer Menge von stündlich 275 Masseteilen mit einer Wasserkonzentration von 0,76 Masseanteilen in % und einer Temperatur von 399 K, das über die Rohrleitung 22 als Einlaufgemisch der zweiten Eindampfstufe zugeführt werden. Die zweite Eindampfstufe zur Entwässerung des aufkonzentrierten Rohphenolgemisches besteht aus einer, bis in eine Höhe von 6 m mit Hochleistungsfüllkörpern gefüllten Kolonne 23, dem über die Rohrleitungen 24 und 25 mit Fremddampf beaufschlagten Umlaufverdampfer 26, dem über die Rohrleitungen 27 und 28 mit Kühlwasser beaufschlagten Kondensator 29 und dem zur Erzeugung des Unterdruckes erforderlichen, über die Rohrleitungen 30 und 31 mit der Kolonne verbundenen Strahler 32. Die Wärmeübertragung vom Heizmedium an das flüssige Sumpfprodukt erfolgt ebenfalls durch Naturumlauf über die Rohrleitungen 33 und 34.

Bei einem, gemäß der erfindungsgemäßen Arbeitsweise im Vergleich zur ersten Eindampfstufe geringeren Druck in Höhe von 6,7 kPa am Kopf der zweiten Eindampfstufe geringeren Druck in Höhe von 6,7 kPa am Kopf der zweiten Eindampfstufe und einem Abdampfungsgrad von 7,8 Masseanteilen in % zur Erreichung einer Restwasserkonzentration von kleiner als 0,02 Masseanteilen in % im entwässerten Rohphenolgemisch (Sumpfprodukt) ergibt sich ein Wasserdampfkondensat (Destillat) mit einer Temperatur von 355 K, das entsprechend der erfindungsgemäßen Arbeitsweise in der oben beschriebenen Menge und Zusammensetzung über die Rohrleitung 35 in das Eingangsgemisch der ersten Eindampfstufe zurückgeführt und ein damit nahezu wasserfreies Rohphenolgemisch (Sumpfprodukt) in einer Menge von stündlich 9033 Masseteilen und einer Temperatur von 389 K, das über die Rohrleitung 36 zur Rückstandsabtrennung der Kolonne 37 zugeführt wird. Diese, der Entwässerung nachgeschaltete, energieintensive Kolonne ist mit 5 Glockenböden ausgerüstet und mit einem über die Rohrleitungen 38 und 39 mit Fremddampf beaufschlagten Umlaufverdampfer 40 bestückt. Die Wärmeübertragung an das siedende Sumpfprodukt erfolgt gleichfalls durch Naturumlauf über die Rohrleitungen 41 und 42. In dieser Kolonne erfolgt bei einem Kopfdruck von 13,3 kPa und einem Abdampfverhältnis von 89,9 Masseanteilen in % die Abtrennung der höheralkylierten, hochsiedenden Komponenten des Rohphenolgemisches, die stoffwirtschaftlich nicht mehr genutzt werden können und über die Rohrleitung 43 einer kalorischen Verwertung durch Verbrennung einem Heizkraftwerk zugeführt werden. Damit ergeben sich in der Kolonne zur Rückstandsabtrennung eine Kopftemperatur von 413 K und eine Sumpftemperatur von 456 K. Das entwässerte und vom Rückstand befreite dampfförmige Destillat gelangt als Heizmedium zur Wärmenutzung über die Rohrleitung 44 in die erste Stufe der Entwässerung. Dadurch gelingt es, die der Phenolrückgewinnung mit dem Wasserdampfkondensat zugeführte Phenolmenge, im Vergleich zum üblichen, einstufigen Verfahren, auf 42 Masseanteilen in % zu verringern. Gleichzeitig gelingt es im Sumpfraum der ersten Eindampfstufe mit einer Temperatur von 399 K, bei sonst üblich 411 K, temperaturmäßige Voraussetzung zu schaffen, daß die Nutzung der Enthalpie von Destillation und gegebenenfalls von Rückläufen einer im Trennprozeß nachgeschalteten, energieintensiven Trennstufe, vorzugsweise der Rückstandskolonne mit einer Brüdentemperatur von 413 K, überhaupt erst ermöglichen. Durch die Nutzung der Enthalpie der Brüden der Rückstandskolonne zur Beheizung der ersten Stufe der Entwässerung sinkt der spezifische energetische Aufwand von üblich 512 MJ auf 27,6 MJ je Tonne wasserfreier carbochemischer Phenole, das sind 5,4% des sonst in dieser Trennstufe üblichen energetischen Aufwandes. Des weiteren entfallen die Aufwendungen zur Kondensation der Brüden der Rückstandskolonne mittels Rückkühlwasser. Bei einer n-Butylacetatkonzentration von 4806 Masseanteilen in ppm im Rohphenoleingangsgemisch in die erste Entwässerungsstufe beträgt die vergleichbare Konzentration der Summe des verseiften und des unverseiften Esters im abdestillierten und rückgeführten Wasserdampfkondensat der zweiten Entwässerungsstufe 41 Masseanteile in ppm, gerechnet als n-Butylacetat.

FIG.1

