



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 30 934 A1** 2005.02.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 30 934.9**

(22) Anmeldetag: **08.07.2003**

(43) Offenlegungstag: **17.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 47/21**
C07C 45/82, B01D 3/14

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Salden, Axel, Dr., 70180 Stuttgart, DE;
Lanzendörfer, Franz, Dr., 67098 Bad Dürkheim,
DE; Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 199 14 966 A1

DE 100 21 703 A1

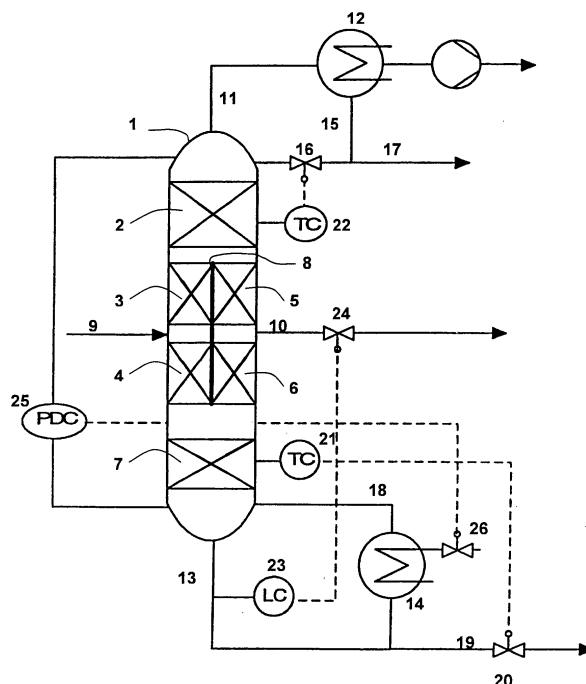
DE 100 08 634 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Isolierung von Citronellal oder Citronellol aus einem Rohgemisch**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Isolierung von Citronellal oder Citronellol aus einem mindestens eine dieser Verbindungen enthaltenden Rohgemisch durch Rektifikation.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Isolierung von Citronellal oder Citronellol, aus einem eine dieser Verbindungen enthaltenden Rohgemisch durch Rektifikation.

Stand der Technik

[0002] Citronellal und Citronellol dienen als Riechstoffe für verschiedene Anwendungen sowie als Zwischenprodukte bei der Herstellung höhermolekularer Wert- oder Wirkstoffe wie etwa von Carotinoiden bzw. Vitaminen.

[0003] Citronellal kann durch selektive partielle Hydrierung von Citral an Pd-Katalysatoren erhalten werden. Citronellol lässt sich durch selektive Hydrierung der Carbonylfunktion von Citronallal z.B. an mit Fe dotierten Ru-Katalysatoren herstellen. Derartige Hydrierungen werden üblicherweise an heterogenen Katalysatoren in Form einer Suspensionsreaktion durchgeführt, wie sie z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Band 13, 1997, S. 137, Verlag Chemie, Weinheim, allgemein beschrieben sind.

[0004] Die bei der Herstellung von Citronellal oder Citronellol (im folgenden als „Zielverbindungen“ bezeichnet) anfallenden Rohgemische enthalten neben der gewünschten Zielverbindung mehr oder weniger Verunreinigungen durch Nebenprodukte, wie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, überhydrierte bzw. an der falschen Funktionalität hydrierte Spezies oder auch höhersiedende Verbindungen wie etwa Kondensationsprodukte. Aus diesem Rohgemisch muss das als Riechstoff oder für weitere Umsetzungen geeignete Produkt durch Reindestillation isoliert werden. Üblicherweise erfolgt die Trennung des Rohgemisches in die gewünschte Zielverbindung sowie höher und niedriger siedende Verbindungen durch Destillation in hintereinander geschalteten Destillationskolonnen, die bei gleichem oder unterschiedlichem Druck betrieben werden können. Die Bestandteile des Rohgemisches werden in den aufeinander folgenden Kolonnen in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeit jeweils über Kopf abdestilliert.

[0005] Bei dieser Arbeitsweise ist es jedoch von Nachteil, dass neben den Leichtsiedern auch die gewünschte Zielverbindung über Kopf getrieben werden muss und dadurch ein hoher Energiebedarf entsteht. Außerdem werden bei der Destillation in hintereinander geschalteten Kolonnen, begünstigt durch hohe Verweilzeiten in den Kolonnensümpfen, deutliche Mengen unerwünschter Nebenprodukte gebildet, die die Ausbeute mindern und z.B. die olfaktorische Qualität der Produkte beeinträchtigen können. Die Errichtung und der Betrieb mehrerer Kolonnen stellen darüber hinaus einen wesentlichen Kostenfaktor dar.

[0006] Es ist bekannt, Mehrkomponentensysteme durch Destillation in einer Trennwandkolonne, d.h. einer Destillationskolonne mit seitlichem Zulauf und einer im Zulaufbereich sich in Längsrichtung erstreckenden Trennvorrichtung zur Verhinderung einer Quervermischung von Brüden und/oder Kondensat, zu trennen. Trennwandkolonnen sind jedoch nicht routinemäßig zur Trennung von Gemischen, bei denen die Mittelsiedersfraktion den überwiegenden Bestandteil darstellt oder an die Reinheit einzelner oder mehrerer Fraktionen besondere Anforderungen gestellt werden, herangezogen worden.

Aufgabenstellung

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Isolierung von Citronellal oder Citronellol aus einem Rohgemisch bereitzustellen, das es bei geringen Investitionskosten und geringem Energiebedarf gestattet, den gewünschten Zielverbindung in hoher Reinheit zu gewinnen. Insbesondere soll der Zielverbindung in Riechstoffqualität erhalten werden, d.h. weitgehend frei von solchen Verunreinigungen, die bereits in geringen Konzentrationen unerwünschte Geruchsfehler hervorrufen.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Isolierung von Citronellal oder Citronellol aus einem mindestens eine dieser Verbindungen enthaltenden Rohgemisch durch Rektifikation, wobei man

- a) das Rohgemisch seitlich in eine Zulaufsäule (3, 4) mit oberhalb der Zulaufstelle (9) gelegenen Verstärkungsteil (3) und unterhalb der Zulaufstelle (9) gelegenen Abtriebsteil (4) einführt,
- b) eine mit dem oberen Ende des Verstärkungsteils kommunizierende obere Vereinigungssäule (2) mit Kondensator (12) am oberen Säulenende und eine mit dem unteren Ende des Abtriebsteils kommunizierende untere Vereinigungssäule (7) mit Aufheizer (14) am unteren Säulenende vorsieht,
- c) eine mit der oberen Vereinigungssäule (2) und der unteren Vereinigungssäule (7) kommunizierende Abzugssäule (5, 6) vorsieht und

d) aus der Abzugssäule (**5**, **6**) Citronellal oder Citronellol als Seitenabzug (**10**) abzieht, und am Kopf der oberen Vereinigungssäule (**2**) niedriger als Citronellal oder Citronellol siedende Verbindungen und im Sumpf der unteren Vereinigungssäule (**7**) höher als der Citronellal oder Citronellol siedende Verbindungen abzieht.

[0009] Das Rohgemisch, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren getrennt wird, enthält in der Regel 80 bis 99 Gew.-%, meist 85 bis 95 Gew.-%, der jeweiligen Zielverbindung.

[0010] Es enthält daneben niedriger als die jeweilige Zielverbindung siedende Verbindungen, die im Folgenden auch als "Leichtsieder" bezeichnet werden, und höher als die jeweilige Zielverbindung siedende Verbindungen, die im Folgenden auch als "Schwersieder" bezeichnet werden. Die gewonnene Reifraktion enthält in der Regel weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% von der jeweiligen Zielverbindung verschiedene Verbindungen.

[0011] Bei den Zielverbindungen handelt es sich um solche der allgemeinen Formel I



wobei R entweder für eine Formylgruppe (-CHO, „Citronellal“) oder ein Kohlenstoffatom, das eine primäre Alkoholfunktion trägt (-CH₂OH, „Citronellol“), steht. Beide Verbindungen können entweder in optisch aktiver oder racemischer Form vorliegen. Unter optisch aktiver Form ist dabei ein Gemisch der beiden Enantiomere der jeweiligen Zielverbindung zu verstehen, in dem diese nicht zu gleichen Teilen vorliegen. Üblicherweise handelt es sich um Gemische mit einem Enantiomerenüberschuss von mindestens 90 % ee, bevorzugt von mindestens 95 % ee, besonders bevorzugt von mindestens 97 % ee.

[0012] Die Rohgemische aus denen die jeweilige Zielverbindung isoliert wird, erhält man vorzugsweise durch selektive katalytische Hydrierung geeigneter Ausgangsverbindungen.

[0013] Zur Herstellung eines im wesentlichen aus Citronellal bestehenden und als Ausgangsmaterial im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Rohgemisches unterwirft man vorzugsweise den entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd Citral einer selektiven Hydrierung der in Konjugation zur Aldehydfunktion stehenden Doppelbindung. Die Hydrierung erfolgt vorteilhafterweise unter Verwendung eines Katalysators, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen befähigt ist. Besonders eignen sich hierzu solche Katalysatoren, deren Aktivmasse Palladium und gegebenenfalls weitere Aktivkomponenten enthalten.

[0014] Zur Herstellung eines im wesentlichen aus Citronellol bestehenden und als Ausgangsmaterial im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Rohgemisches unterwirft man vorzugsweise wie oben dargestellt erhaltenes Citronellal einer weiteren Hydrierung der Carbonylfunktion zum primären Alkohol. Die Hydrierung erfolgt vorteilhafterweise unter Verwendung eines Katalysators, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen befähigt ist. Besonders eignen sich hierzu solche Katalysatoren, deren Aktivmasse Ruthenium und gegebenenfalls weitere Aktivkomponenten enthalten.

[0015] Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung der genannten Hydrierungen ist in EP-A 0 798 039 beschrieben.

[0016] Die Zulaufsäule, Abzugssäule, obere Vereinigungssäule und untere Vereinigungssäule können diskrete Bauelemente sein oder als Abschnitt oder Kammer einer Kolonne ausgebildet sein, die mehrere Funktionen vereint. Der Ausdruck "kommunizierende Säulen" bedeutet, dass zwischen ihnen ein Austausch sowohl von aufsteigenden Brüden als auch von ablaufendem Kondensat erfolgt. Zwischen der Zulauf- und/oder Abzugssäule und der oberen Vereinigungssäule kann ein Kondensator für die aus der Zulauf- bzw. Abzugssäule aufsteigenden Brüden vorgesehen sein. Zwischen der Zulauf- und/oder Abzugssäule und der unteren Vereinigungssäule kann ein Aufheizer für das aus der Zulauf- bzw. Abzugssäule ablaufende Kondensat vorgesehen sein. Vorzugsweise verwendet man jedoch keine derartigen zwischengeschalteten Aufheizer oder Kondensatoren, d.h. man verwendet ausschließlich einen Kondensator am Kopf der oberen Vereinigungssäule und einen Aufheizer am unteren Ende der unteren Vereinigungssäule.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man zur Destillation eine sogenannte Trennwand-

kolonne, das heißt die Zulaufsäule und die Abzugssäule sind als beidseitig zu je einem Vereinigungsraum offene Teilkammern ausgebildet, die sich über einen Abschnitt der Längsausdehnung einer Kolonne erstrecken und durch eine Trennwand voneinander getrennt sind. Destillationskolonnen, die eine Trennwand enthalten, sind an sich bekannt und z.B. beschrieben in der US-A 2,271,134, US-A 4,230,533, der EP-A 122 367, der EP-A 126 288, der EP-A 133 510, Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92–98; Chem.-Ing.-Techn. 61 (1989) Nr. 1, 16–25; Gas Separation and Purification 4 (1990) 109–114; Process Engineering 2 (1993) 33–34; Trans IChemE (1994) Part A 639–644 und Chemical Engineering 7 (1997) 72–76 sowie auch in der EP-A 0 804 951. Die Trennwand kann in die Kolonne fest eingebaut, z.B. eingeschweißt sein, oder aber sie ist lösbar in der Kolonne befestigt, z.B. eingesteckt. Die lösbare Befestigung bietet Vorteile, wie größere Flexibilität, einfachere Packung der Kolonne mit Einbauten und niedrigere Investitionskosten.

[0018] In alternativen Ausführungsformen verwendet man zur Destillation thermisch gekoppelte Kolonnen, z.B. eine Destillationskolonne mit einer thermisch gekoppelten Vorkolonne, das heißt die Abzugssäule, die obere Vereinigungssäule und die untere Vereinigungssäule sind als einstückige Destillationskolonne ausgebildet und die Zulaufsäule ist als Vorkolonne zur Destillationskolonne ausgebildet. Alternativ kann man eine Destillationskolonne mit einer thermisch gekoppelten Nachkolonne verwenden, das heißt die Zulaufsäule, die obere Vereinigungssäule und die untere Vereinigungssäule sind als einstückige Destillationskolonne ausgebildet und die Abzugssäule ist als Nachkolonne zu der Destillationskolonne ausgebildet. Destillationskolonnen mit beige-schalteten Hilfskolonnen sind an sich bekannt und dem Fachmann geläufig.

[0019] Die erfindungsgemäße Destillation erfolgt üblicherweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 500 mbar, vorzugsweise 1 bis 200 mbar, besonders bevorzugt von 1 bis 175 mbar. Im Fall der Isolierung von Citronellal ist der Druckbereich von 1 bis 125 mbar ganz besonders bevorzugt, darunter insbesondere der Bereich von etwa 5 bis etwa 40 mbar. Im Fall der Isolierung von Citronellol ist der Druckbereich von 1 bis 170 mbar ganz besonders bevorzugt, darunter insbesondere der Bereich von etwa 5 bis etwa 65 mbar.

[0020] Das Arbeiten in den angegebenen Druckbereichen erlaubt es, die Zielverbindungen bei Temperaturen von weniger als etwa 175°C, vorzugsweise weniger als etwa 150°C zu isolieren. Im Falle von Citronallal gelingt dadurch auch die besonders bevorzugte Isolierung bei Temperaturen von unter etwa 120°C. Arbeitet man bei höheren als den angegebenen Temperaturen besteht die Gefahr der vermehrten Bildung von Neben- bzw. Zersetzungsprodukten der jeweiligen Zielverbindung, was zu einer Beeinträchtigung der olfaktorischen Qualität der isolierten und zur Verwendung als Riechstoff vorgesehenen Zielverbindung führen kann.

[0021] Die Summe der theoretischen Trennstufen von oberer Vereinigungssäule, Zulaufsäule, Abzugssäule und unterer Vereinigungssäule beträgt vorzugsweise 15 bis 100, insbesondere 45 bis 85 im Fall der Isolierung von Citronellal und vorzugsweise 30 bis 120, insbesondere 50 bis 105 im Fall der Isolierung von Citronellol.

[0022] Vorzugsweise entfallen auf die obere Vereinigungssäule (2) 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf den Verstärkungsteil (3) der Zulaufsäule 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf den Abtriebsteil (4) der Zulaufsäule 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf den oberhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule (5) 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, auf den unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule (6) 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, und auf die untere Vereinigungssäule (7) 5 bis 50 %, insbesondere 15 bis 30 %, der Summe der theoretischen Trennstufen von oberer Vereinigungssäule (2), Zulaufsäule (3, 4), Abzugssäule (5, 6) und unterer Vereinigungssäule (7).

[0023] Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Summe der theoretischen Trennstufen der Zulaufsäule (3, 4) zur Summe der theoretischen Trennstufen der Abzugssäule (5, 6) 0,8 bis 1,1, insbesondere 0,9 bis 1,0.

[0024] Die Zulaufstelle (9) und der Seitenabzug (10) können so angeordnet sein, dass die Abzugssäule durch den Seitenabzug im gleichen Verhältnis geteilt wird wie die Zulaufsäule durch die Zulaufstelle, d.h. das Verhältnis der Zahl der oberhalb des Seitenabzugs gelegenen theoretischen Böden zu der Zahl der unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Böden in der Abzugssäule gleich dem Verhältnis der Zahl der oberhalb der Zulaufstelle gelegenen theoretischen Böden zu der Zahl der unterhalb der Zulaufstelle gelegenen Böden in der Zulaufsäule ist; bei identischer Bauart der Zulauf- und der Abzugssäule sind die Zulaufstelle und der Seitenabzug dann auf gleicher Höhe angeordnet. Jedoch kann der Seitenabzug auch ober- oder unterhalb der Stelle angeordnet sein, für die die vorgenannten Verhältnisse gleich sind, z.B. 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, theoretische Böden ober- oder unterhalb dieser Stelle. Dies kann bei bestimmten Trennproblemen vorteilhaft sein. Wenn die Trennung der niedriger als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen vom der jeweiligen Zielverbindung – z.B. aufgrund einer geringen Siedepunktsdifferenz – schwierig ist, empfiehlt es sich, den Abtriebsteil der Zulaufsäule auf Kosten des Verstärkungsteils sowie den oberhalb des Seitenabzugs gelegenen

Teil der Abzugssäule auf Kosten des unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil zu vergrößern. Ist umgekehrt die Trennung der höher als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen von der jeweiligen Zielverbindung schwierig, empfiehlt es sich, den Verstärkungsteil der Zulaufsäule auf Kosten des Verstärkungsteils sowie den unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule auf Kosten des oberhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil zu vergrößern.

[0025] Die Zulaufsäule, die obere Vereinigungssäule, die untere Vereinigungssäule und die Abzugssäule können trennwirksame Einbauten, wie Trennböden, z.B. Lochböden oder Ventilböden, geordnete Packungen, z.B. Blech- oder Gewebepackungen wie Sulzer Mellapak, Sulzer BX, Montz B1 oder Montz A3 oder Kühni Rhombopak, oder regellose Schüttungen von Füllkörpern, wie z.B. Dixon-Ringen, Raschig-Ringen, High-Flow-Ringen oder Raschig-Super-Ringen enthalten. Es ist bevorzugt, dass zumindest die Zulaufsäule und/oder Abzugssäule ganz oder in Teilbereichen mit geordneten Packungen versehen sind. Besonders bewährt haben sich geordnete Packungen, vorzugsweise Blech- oder Gewebepackungen, einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 750 m²/m³, insbesondere 250 bis 500 m²/m³. Sie gestatten hohe Trennleistungen bei niedrigen Druckverlusten.

[0026] Bei Einsatz einer Trennwandkolonne hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Trennwand zumindest in Teilbereichen wärmeisolierend ist, z.B. doppelwandig mit azwischenliegendem Gasraum, ausgeführt ist. Eine Beschreibung der verschiedenen Möglichkeiten der thermischen Isolierung der Trennwand findet sich in der EP-A 640 367.

[0027] Das Rohgemisch wird vorzugsweise mengengeregt in die Zulaufsäule eingeführt, beispielsweise indem es mittels einer steuerbaren Pumpe gefördert oder über eine ausreichende statische Zulaufhöhe von z.B. wenigstens einem Meter über ein steuerbares Ventil zugeführt wird. Zweckmäßigerweise sieht man eine Mindestzulaufmenge vor, die nicht unterschritten werden darf und die z.B. 30 % unter dem Normalwert liegt, für den die Anlage ausgelegt ist.

[0028] Es kann bisweilen vorteilhaft sein, das Rohgemisch vorzuverdampfen und teilweise oder vollständig dampfförmig in die Zulaufsäule einzuführen. Das teilweise vorverdampfte Rohgemisch wird dann als zweiphasiger Strom oder in Form von eines flüssigen und eines dampfförmigen Stroms in die Zulaufsäule eingeführt. Die Vorverdampfung bietet sich an, wenn das Rohgemisch größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Zulaufsäule entlastet werden.

[0029] Der Zielverbindung kann aus der Abzugssäule gasförmig entnommen und in einem externen Kondensator, in dem die Brüden unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Kondensats eingeleitet werden, kondensiert werden. Vorzugsweise wird der Zielverbindung aber in flüssiger Form abgezogen. Der Abzug der Zielverbindung wird vorzugsweise über Messwerte für den Flüssigkeitsstand im Aufheizer geregelt. Die abgezogene Menge wird mit steigendem Flüssigkeitsstand erhöht und umgekehrt. Zweckmäßigerweise begrenzt man den Abzug so, dass die Menge an Kondensat, die auf den unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule läuft, nicht unter einen Mindestwert sinkt, der nicht unterschritten werden darf und der z.B. 30 % unter dem Normalwert liegt, für den die Anlage ausgelegt ist.

[0030] Das Rücklaufverhältnis des Kondensators wird vorzugsweise über Messwerte für die Temperatur an einer Stelle im Bereich der oberen Vereinigungssäule, die vorzugsweise 3 bis 8, insbesondere 4 bis 6, theoretische Böden unterhalb des oberen Endes angeordnet ist, geregelt. Selbstverständlich kann anstelle des Rücklaufverhältnisses auch die Destillatentnahme geregelt werden, wodurch mittelbar das Rücklaufverhältnis geregelt wird.

[0031] Die Entnahme von Schwersiedern aus dem Sumpf wird vorzugsweise über Messwerte für die Temperatur an einer Stelle im Bereich der unteren Vereinigungssäule, die vorzugsweise 3 bis 8, insbesondere 4 bis 6, theoretische Böden oberhalb des unteren Endes gelegen ist, geregelt.

[0032] Die Heizleistung des Aufheizers wird geeigneterweise über den Differenzdruck zwischen einer Stelle am oberen Ende der oberen Vereinigungssäule und einer Stelle am unteren Ende der unteren Vereinigungssäule geregelt.

[0033] Der Brüdenstrom aus der unteren Vereinigungssäule wird auf die Zulaufsäule und die Abzugssäule vorzugsweise in einem Verhältnis von 0,8 bis 1,2, insbesondere 0,9 bis 1,1, aufgeteilt. Die Einstellung eines bestimmten Aufteilungsverhältnisses gelingt z.B. durch Veränderung des relativen Querschnittes der Zulauf- und Ablaufssäule, durch Auswahl und/oder Dimensionierung der trennwirksamen Einbauten und/oder den Ein-

bau einen Druckverlust erzeugender Einrichtungen, wie Blenden.

[0034] Der Kondensatstrom aus der oberen Vereinigungssäule wird auf die Zulaufsäule und die Abzugssäule vorzugsweise in einem Verhältnis von 0,1 bis 1,0, insbesondere 0,3 bis 0,6, aufgeteilt.

[0035] Zur Entnahme oder Aufteilung von Kondensat an einer Stelle einer Säule, z.B. zur Aufteilung des Kondensats aus der oberen Vereinigungssäule auf die Zulauf- und Abzugssäule oder zur Entnahme von flüssigen Seitenabzügen, wird das Kondensat geeigneterweise zu innerhalb oder außerhalb der Abzugssäule angeordneten Sammelbehältern geleitet. Die Sammelbehälter dienen als Pumpenvorlage oder sorgen für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsentnahme oder -aufteilung ermöglicht. Bei Verwendung gepackter Säulen sind zweckmäßigerweise Fangböden vorgesehen, von denen das Kondensat zu den Sammelbehältern geleitet wird.

[0036] Bei der erfindungsgemäßen destillativen Reingewinnung von Citronellal oder Citronellol aus entsprechenden Rohgemischen soll die gewonnene Reinfraction neben der gewünschten Zielverbindung einen möglichst geringen Anteil an höher oder niedriger siedenden Verunreinigungen enthalten. Je nach beabsichtigter Verwendung sind die Spezifikationen hinsichtlich des maximal zulässigen Gehalts höher oder niedriger siedender Verbindungen unterschiedlich. In der Regel werden einzelne für das Trennproblem kritische Komponenten, meist solche mit einer engen Siedepunktsdifferenz zur angestrebten Zielverbindung oder solche, deren Anwesenheit auch in geringen Konzentrationen besonders störend ist, sogenannte Schlüsselverbindungen, oder die Summe von mehreren Schlüsselverbindungen spezifiziert. Bei der Reingewinnung von Citronellal eignen sich als niedriger siedende Schlüsselverbindung Dimethyloctanal und als höher siedende Schlüsselverbindung Citral. Bei der Reingewinnung von Citronellol eignen sich als niedriger siedende Schlüsselverbindung Dimethyloctanol und als höher siedende Schlüsselverbindung Geraniol.

[0037] Die Einhaltung der Spezifikation für die Konzentration an höher als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen in der die Zielverbindung enthaltenden Fraktion wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise durch das Aufteilungsverhältnis des Kondensatstroms aus der oberen Vereinigungssäule geregelt. Bei Verwendung einer Trennwandkolonne ist dies das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand. Hierzu gewinnt man im Bereich der oberen Vereinigungssäule, vorzugsweise an deren unterem Ende, Messwerte für die Konzentration wenigstens einer höher als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindung und bildet aus diesen Messwerten Regelungseingriffe für das Aufteilungsverhältnis des Kondensatstroms aus der oberen Vereinigungssäule in die Zulaufsäule und die Abzugssäule. Mit steigender Konzentration an höher siedenden Verbindungen wird ein zunehmend größerer Anteil des Kondensats in die Zulaufsäule geleitet. Die Konzentration an höher als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen sollte am unteren Ende der oberen Vereinigungssäule 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des maximal zulässigen Wertes der Konzentration dieser Verbindungen in der die Zielverbindung enthaltenden Fraktion betragen.

[0038] Die Einhaltung der Spezifikation für die Konzentration an niedriger als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen in der die Zielverbindung enthaltenden Fraktion wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise über die Heizleistung des Aufheizers geregelt. Hierzu gewinnt man im Bereich der unteren Vereinigungssäule, vorzugsweise an deren oberem Ende, Messwerte für die Konzentration wenigstens einer niedriger als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindung und bildet aus diesen Messwerten Regelungseingriffe für die Heizleistung des Aufheizers. Mit steigender Konzentration an niedriger siedenden Verbindungen wird die Heizleistung erhöht. Die Konzentration an niedriger als die jeweilige Zielverbindung siedenden Verbindungen sollte am oberen Ende der unteren Vereinigungssäule 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des maximal zulässigen Wertes der Konzentration dieser Verbindungen in der die jeweilige Zielverbindung enthaltenden Fraktion betragen.

[0039] Um Messwerte für die Konzentration der vorstehend angesprochenen Schlüsselverbindungen zu gewinnen, kann man an der jeweiligen Stelle kontinuierlich oder periodisch gasförmige oder flüssige Proben entnehmen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersuchen, vorzugsweise gaschromatographisch. Zur Probenentnahme sind vorzugsweise geeignete Probenentnahmestellen in den Destillationskolonnen vorgesehen, über die Lanzen in die Kolonnen eingeführt werden können. In vielen Fällen kann eine ausreichende Aussage über die Zusammensetzung der Brüden bzw. des Kondensats an einer Stelle einer Destillationssäule auch anhand des Kondensats an einer Stelle einer Destillationssäule auch anhand einer einfachen Temperaturmessung getroffen werden, wenn die Korrelation des Temperaturprofils mit der Gemischzusammensetzung bekannt oder zuvor bestimmt worden ist.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beigefügten Figuren und die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht, ohne es in irgendeiner Weise zu beschränken.

[0041] **Fig. 1** zeigt eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Trennwandkolonne.

[0042] **Fig. 2 bis 5** zeigen Ausführungsformen von thermisch gekoppelten Destillationskolonnen, die zur Trennwandkolonne von **Fig. 1** energetisch äquivalent sind.

[0043] Gemäß **Fig. 1** umfasst die Trennwandkolonne **1** eine Zulaufsäule **3, 4** und eine Abzugssäule **5, 6**, die durch eine Trennwand **8** voneinander getrennt und sich nach oben zur oberen Vereinigungssäule **2** und nach unten zur unteren Vereinigungssäule **7** öffnen. Über den Zulauf **9** wird das aufzutrennende Rohgemisch kontinuierlich in die Zulaufsäule **3, 4** eingeführt. Die Zulaufsäule **3, 4** umfasst einen oberhalb der Zulaufstelle **9** gelegenen Verstärkungsteil **3** und einen unterhalb der Zulaufstelle **9** gelegenen Abtriebsteil **4**. Die Abzugssäule **5, 6** umfasst einen oberhalb des Seitenabzugs **10** gelegenen Abtriebsteil **5** und einen unterhalb des Seitenabzugs **10** gelegenen Verstärkungsteil **6**. Über den Seitenabzug **10** wird die Zielverbindung abgezogen. Am Kopf der Kolonne werden die Brüden über die Leitung **11** einem Kondensator **12** zugeführt; das Kondensat wird teilweise über die Leitung **15** und das Ventil **16** in den oberen Bereich der Kolonne **1** zurückgeführt; der Rest wird über die Leitung **17** als Leichtsiederfraktion ausgeschleust. Aus dem Sumpf der Kolonne wird über die Leitung **13** Sumpfprodukt entnommen und zum Teil über den Aufheizer **14** und die Leitung **18** dem unteren Bereich der Kolonne **1** zurückgeführt; der Rest wird über die Leitung **19** und das Ventil **20** als Schwersiederfraktion ausgeschleust.

[0044] Die in **Fig. 1** dargestellte Anlage umfasst die folgenden Regeleinrichtungen: Durch Messung einer Temperatur an einer Stelle im Bereich der unteren Vereinigungssäule **7** mittels der Temperaturmesseinrichtung **21** werden Regeleingriffe für das Ventil **20** gebildet, das den Schwersiederabzug kontrolliert. Durch Messung einer Temperatur an einer Stelle im Bereich der oberen Vereinigungssäule **2** mittels der Temperaturmesseinrichtung **22** werden Regeleingriffe für das Ventil **16** gebildet, das den Rücklauf von Kondensat am Kopf der Kolonne **1** kontrolliert. Durch Messung des Flüssigkeitsstandes im Aufheizer mittels der Pegelmesseinrichtung **23** werden Regeleingriffe für das Ventil **24** gebildet, das den Abzug der Zielverbindung aus der Abzugssäule kontrolliert. Durch Messung der Druckdifferenz zwischen einer Stelle im oberen Bereich der Kolonne **1** und einer Stelle im unteren Bereich der Kolonne **1** mittels der Druckmesseinrichtung **25** werden Regeleingriffe für das Ventil **26** gebildet, das die Heizleistung des Aufheizers **14** kontrolliert.

[0045] In den **Fig. 2 bis 5** haben gleiche Bezugszeichen die entsprechende Bedeutung wie in

[0046] **Fig. 1. Fig. 2** zeigt eine Destillationskolonne mit thermisch gekoppelter Vorkolonne,

[0047] **Fig. 3** eine Destillationskolonne mit thermisch gekoppelter Nachkolonne. **Fig. 4 und 5** zeigen weitere geeignete Verschaltungen thermisch gekoppelter Kolonnen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0048] Ein bei der Synthese von Citronellal anfallendes Rohgemisch hat die folgende Zusammensetzung:

nicht identifizierte	
Leichtsieder	0,05 Gew.-%
Wasser	0,70 Gew.-%
Diprenylether	0,43 Gew.-%
Dimethyloctanal	1,00 Gew.-%
Citronellal	94,51 Gew.-%
Isopulegol	0,14 Gew.-%
Citral	1,15 Gew.-%
Nerol	0,14 Gew.-%
Citronellol	0,29 Gew.-%
Geraniol	0,29 Gew.-%
nicht identifizierte Schwersieder	1,30 Gew.-%

[0049] Aus diesem Gemisch wird mittels unterschiedlicher Kolonnenanordnungen Citronellal mit einem Ge-

halt an Verunreinigungen von weniger als 0,5 Gew.-% isoliert. Hierzu werden zunächst Schlüsselkomponenten definiert, die aufgrund ihrer geringen Siedepunktsdifferenz zu Citronellal die Reinstofffraktion leicht verunreinigen können. Das sind im vorliegenden Fall Dimethyloctanal und Citral. Die Heizleistung der Sumpfverdampfer wird so eingestellt, dass die Konzentrationen dieser Komponenten in der Reinstofffraktion weniger als 0,3 Gew.-% beträgt.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der in jedem Fall erforderlichen Verdampferleistung pro t/h Reinprodukt.

Kolonnenanordnung	Energiebedarf/ Tonne Produkt	Energieeinsparung
Reihenschaltung zweier Kolonnen	570 kW/[t/h]	-
Trennwandkolonne	330 kW/[t/h]	42 %

[0050] Ersichtlich erfordert die Destillation in der Trennwandkolonne einen geringeren Energieeinsatz als die Reihenschaltung zweier Kolonnen. Daneben gestattet die Trennwandkolonne auch eine Investitionskosteneinsparung von etwa 35 %. Die kürzere Verweilzeit in der Trennwandkolonne führt außerdem zu einer geringeren thermischen Belastung und einer verringerten Bildung olfaktorisch störender Komponenten.

Beispiel 2

[0051] Ein bei der Synthese von Citronellol anfallendes Rohgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

nicht identifizierte	
Leichtsieder	0,10 Gew.-%
Wasser	0,60 Gew.-%
Diprenylether	0,34 Gew.-%
Dimethyloctanal	0,11 Gew.-%
Citronellal	0,79 Gew.-%
Isopulegol	0,22 Gew.-%
Dimethyloctanol	1,16 Gew.-%
Nerol	0,28 Gew.-%
Citronellol	95,21 Gew.-%
Geraniol	0,50 Gew.-%
nicht identifizierte Schwersieder	0,69 Gew.-%

[0052] Aus diesem Gemisch wird mittels unterschiedlicher Kolonnenanordnungen Citronellol mit einem Gehalt an Verunreinigungen von weniger als 1,25 Gew.-% isoliert. Hierzu werden zunächst Schlüsselkomponenten definiert, die aufgrund ihrer geringen Siedepunktsdifferenz zu Citronellal die Reinstofffraktion leicht verunreinigen können. Das sind im vorliegenden Fall Dimethyloctanol und Geraniol. Die Heizleistung der Sumpfverdampfer wird so eingestellt, dass die Konzentrationen dieser Komponenten in der Reinstofffraktion weniger als 1,0 Gew.-% beträgt.

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der in jedem Fall erforderlichen Verdampferleistung pro t/h Reinprodukt.

Kolonnenanordnung	Energiebedarf/ Tonne Produkt	Energieeinsparung
Reihenschaltung zweier Kolonnen	465 kW/[t/h]	-
Trennwandkolonne	355 kW/[t/h]	24 %

[0053] Ersichtlich erfordert die Destillation in der Trennwandkolonne einen geringeren Energieeinsatz als die Reihenschaltung zweier Kolonnen. Daneben gestattet die Trennwandkolonne auch eine Investitionskosteneinsparung von etwa 20 %. Die kürzere Verweilzeit in der Trennwandkolonne führt außerdem zu einer geringeren thermischen Belastung und einer verringerten Bildung olfaktorisch störender Komponenten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Isolierung von Citronellal oder Citronellol aus einem mindestens eine dieser Verbindungen enthaltenden Rohgemisch durch Rektifikation, wobei man
 - a) das Rohgemisch seitlich in eine Zulaufsäule (3, 4) mit oberhalb der Zulaufstelle (9) gelegenem Verstärkungsteil (3) und unterhalb der Zulaufstelle (9) gelegenem Abtriebsteil (4) einführt,
 - b) eine mit dem oberen Ende des Verstärkungsteils kommunizierende obere Vereinigungssäule (2) mit Kondensator (12) am oberen Säulenende und eine mit dem unteren Ende des Abtriebsteils kommunizierende untere Vereinigungssäule (7) mit Aufheizter (14) am unteren Säulenende vorsieht,
 - c) eine mit der oberen Vereinigungssäule (2) und der unteren Vereinigungssäule (7) kommunizierende Abzugssäule (5, 6) vorsieht und
 - d) aus der Abzugssäule (5, 6) Citronellal oder Citronellol als Seitenabzug (10) abzieht, und am Kopf der oberen Vereinigungssäule (2) niedriger als Citronellal oder Citronellol siedende Verbindungen und im Sumpf der unteren Vereinigungssäule (7) höher als der Citronellal oder Citronellol siedende Verbindungen abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Citronellal enthaltende Rohgemisch durch partielle Hydrierung von Citral und das Citronellol enthaltende Rohgemisch durch partielle Hydrierung von Citronellal erhalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Rohgemisch 80 bis 99 Gew.-% Citronellal oder Citronellol enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zulaufsäule (3, 4) und die Abzugssäule (5, 6) als sich über einen Abschnitt der Längsausdehnung einer Kolonne erstreckende, beidseitig zu je einem Vereinigungsraum offene Teilkammern, die durch eine Trennwand (8) voneinander getrennt sind, ausgebildet sind.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf
 - a) die obere Vereinigungssäule (2) 5 bis 50 %,
 - b) den Verstärkungsteil der Zulaufsäule (3) 5 bis 50 %,
 - c) den Abtriebsteil der Zulaufsäule (4) 5 bis 50 %,
 - d) den oberhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule (5) 5 bis 50 %,
 - e) den unterhalb des Seitenabzugs gelegenen Teil der Abzugssäule (6) 5 bis 50 % und
 - f) die untere Vereinigungssäule (7) 5 bis 50
 der Summe der theoretischen Trennstufen von oberer Vereinigungssäule, Zulaufsäule, Abzugssäule und unterer Vereinigungssäule entfallen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der theoretischen Trennstufen der Zulaufsäule (3, 4) zur Summe der theoretischen Trennstufen der Abzugssäule (5, 6) 0,8 bis 1,1 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zulaufsäule (3, 4) und/oder Abzugssäule (5, 6) ganz oder in Teilbereichen mit geordneten Packungen oder Füllkörpern versehen sind.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwand (8) zumindest in Teilbereichen wärmeisolierend ausgebildet ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Brüdenstrom aus der unteren Vereinigungssäule (7) in einem Verhältnis von 0,8 bis 1,2 auf die Zulaufsäule (3, 4) und die Abzugssäule (5, 6) aufgeteilt wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kondensatstrom aus der oberen Vereinigungssäule (2) in einem Verhältnis von 0,1 bis 1,0 auf die Zulaufsäule (3, 4) und die Abzugssäule (5, 6) aufgeteilt wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man über den Differenzdruck zwischen einer Stelle am oberen Ende der oberen Vereinigungssäule (2) und einer Stelle am unteren Ende der unteren Vereinigungssäule (7) Regelungseingriffe für die Heizleistung des Aufheizers (14) steuert.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rücklaufverhältnis

des Kondensators (**12**) über Messwerte für die Temperatur an einer Stelle im Bereich der oberen Vereinigungssäule (**2**) regelt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entnahme von höher siedenden Verbindungen aus dem Sumpf über Messwerte für die Temperatur an einer Stelle im Bereich der unteren Vereinigungssäule (**7**) regelt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man den Abzug von Citronellal oder Citronellol über Messwerte für den Flüssigkeitsstand im Aufheizler (**14**) regelt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohgemisch teilweise oder vollständig dampfförmig in die Zulaufsäule (**3, 4**) einführt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Destillation bei einem Druck im Bereich von 1 bis 500 mbar durchführt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

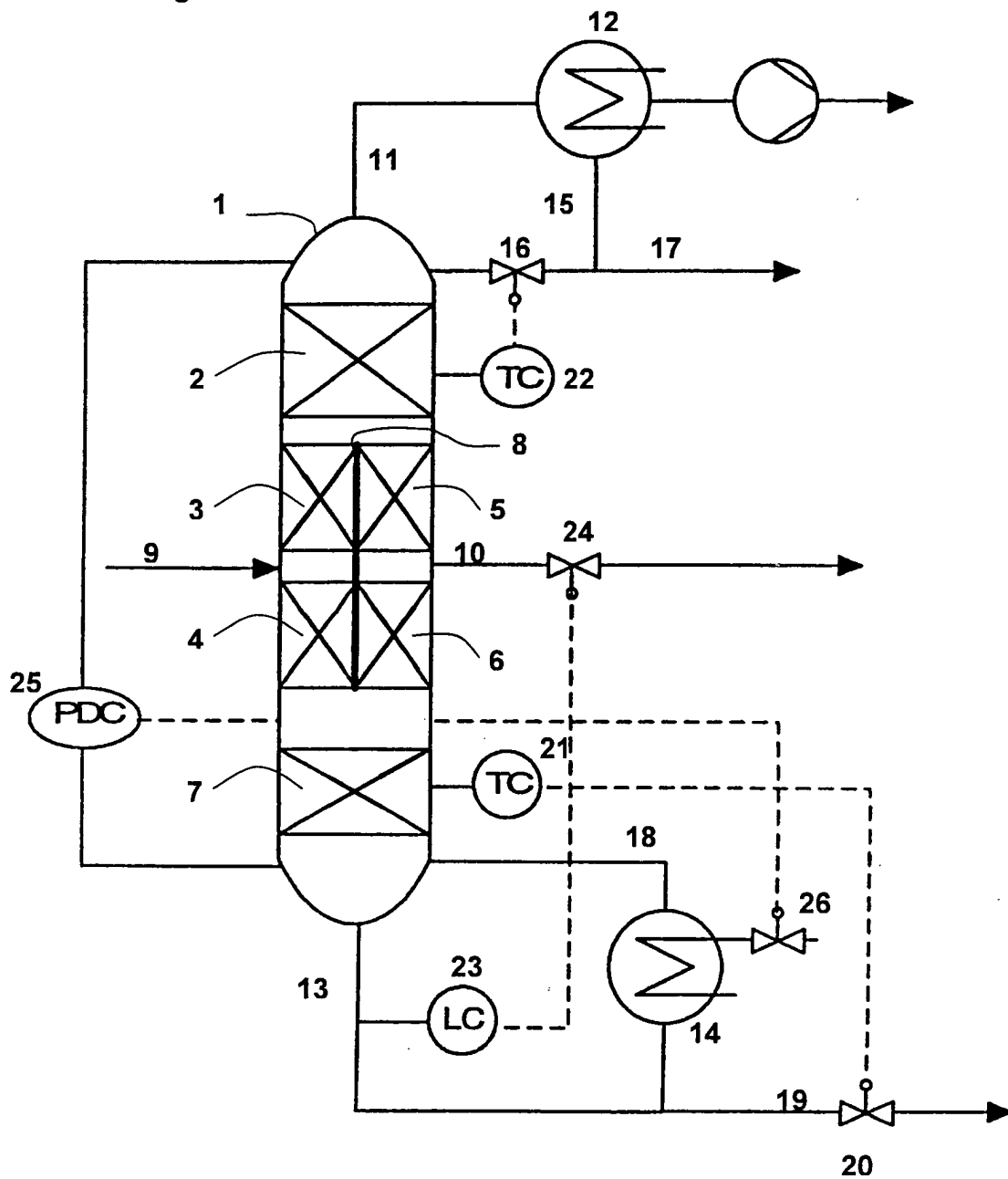


Fig. 3

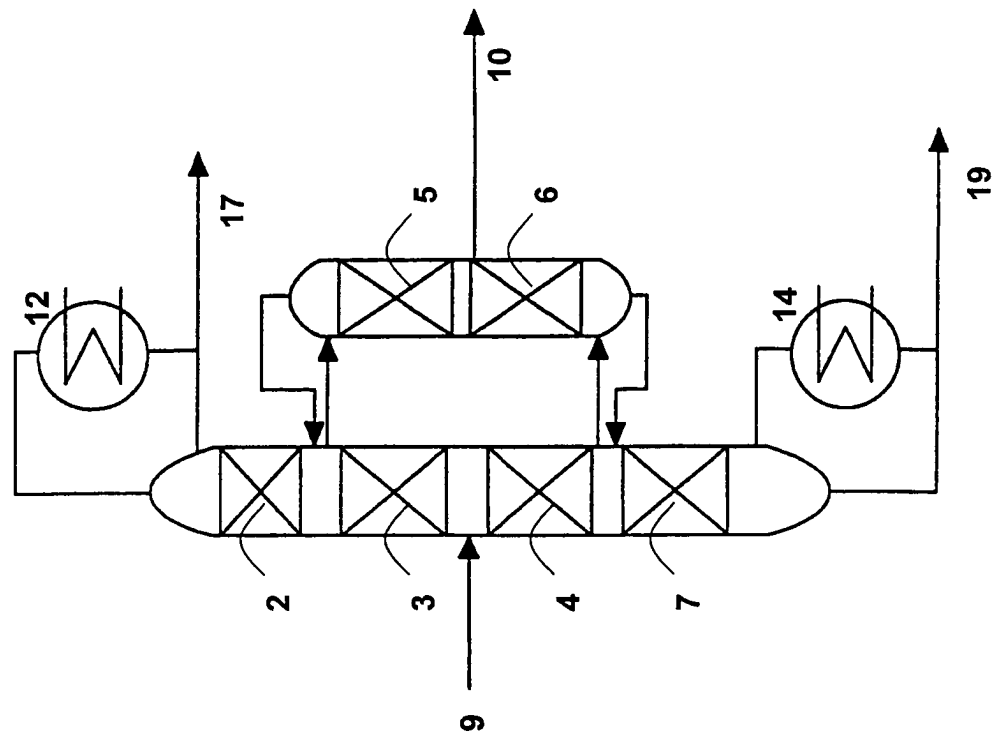


Fig. 2

