



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

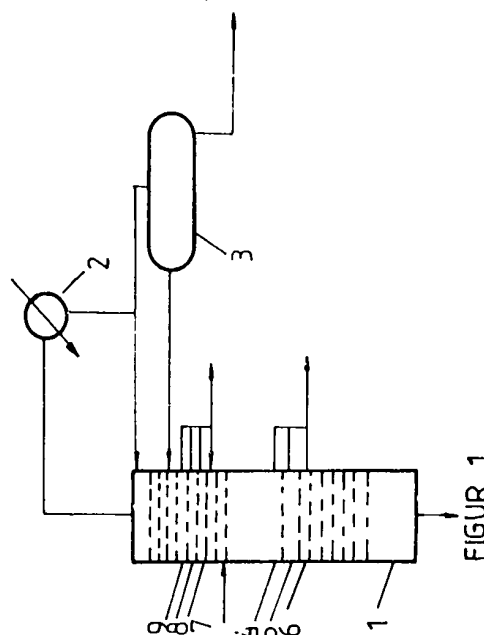
5(51) C 07 C 29/82
C 07 C 31/08

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 07 C / 316 307 6	(22)	02.06.88	(45)	03.10.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Schubert, Hans, Dipl.-Ing.; Hytrek, Gerhard, Dipl.-Ing.; Hoppe, Klaus, Dr.-Ing.; Lessig, Klaus, Dipl.-Ing.; Bürger, Wilfried, Dipl.-Ing.; Weiß, Siegfried, Prof. Dr. sc. techn.; Herbert, Herfurth, Dr.-Ing., DD				
(73)	VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3–5, Grimma, 7240, DD				
(54)	Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol mit einem geringen Anteil an Aldehyden ausgehend von Gärungsalkohol				

(55) Absolutalkohol; Azeotropdestillation; Boden; Abscheider; schleppmittelarme Phase; Rückspeisung; Konzentrationssprung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur ökonomischen Gewinnung von Absolutalkohol mit niedrigem Gehalt an Aldehyden von ≤ 4 mg/l und anderen Begleitstoffen des Alkohols auf destillativem Wege. Erfindungsgemäß wird ein Teil schleppmittelarme Phase aus wenigstens einem oberhalb des Zulaufes befindlichen Abscheider in die Entwässerungskolonnen zurückgespeist. Oberhalb des Konzentrationssprunges des Ethanols, vorzugsweise 2 bis 10 Böden darüber, wird aldehydreiche schleppmittelarme Phase abgezogen. Fig. 1



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol mit einem geringen Anteil an Aldehyden von $\leq 4 \text{ mg/l}$, ausgehend von Gärungsalkohol durch Azeotropdestillation im Normal- oder Überdruckbereich unter Einsatz von Schleppmittel, ohne dieses im Überschuß zuzusetzen, zur Erzeugung eines heterogenen Azeotrops, wobei die leichte und schwere Phase durch Abscheidung getrennt werden und die schleppmittelarme Phase von Böden bzw. internen Abscheidern zwischen den Böden der Entwässerungskolonne oberhalb des Zulaufs abgezogen wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Teil der schleppmittelarmen Phase aus der internen Abscheidung unterhalb des untersten Abscheiders (7) in die Kolonne (1) zurückgespeist wird und daß oberhalb des Konzentrationssprunges des Ethanol im Abtriebsteil der Entwässerungskolonne aldehydreiche schleppmittelarme Phase abgezogen wird.
2. Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 1 Vol.-% bis 10 Vol.-% der aus internen Abscheidern (7; 8; 9) abgezogenen schleppmittelarmen Phase in die Kolonne (1) zurückgespeist wird.
3. Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aldehydreiche schleppmittelarme Phase 2 bis 10 Böden über dem Beginn des Konzentrationssprunges des Ethanol abgezogen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von Absolutalkohol mit geringem Anteil an Aldehyden von $\leq 4 \text{ mg/l}$ ausgehend von Gärungsalkohol und anderen Begleitstoffen des Alkohols. Der Alkohol 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 Rohspirit aus der Maischesäule. Am Kopf der Entwässerungskolonne wird ein heterogenes Azeotrop erzeugt und in einem Abscheider in eine schleppmittelreiche und eine wasserreiche Phase aufgetrennt. Die schleppmittelreiche Phase wird in die Entwässerungskolonne zurückgeführt. 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 Cyclohexan zu erkennen, der für alle eingesetzten Schleppmittel typische ist. Er wird auch von einem Temperatursprung begleitet.

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, ohne direkten Rücklauf vom Kondensator zu arbeiten und die 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 u. a. Gärungsbegleitstoffe verstärkt in den Sumpf. Es gibt Konzentrationsschwankungen im Zielprodukt. Die Qualität des erhaltenen Absolutalkohols kann nur durch Verwendung eines breiten 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.

In der DD-PS 114895 werden zur Gewinnung eines wasserfreien Gemisches von Benzin und Ethanol außer einem externen Abscheider auch interne Abscheider zwischen den Böden der Entwässerungskolonne eingesetzt, was zu einem niedrigen Energiebedarf führt. Die Frage des Aldehyd- und Estergehaltes spielt bei diesem Trennproblem keine Rolle, da das Zielprodukt nicht vom Schleppmittel befreit, sondern im Gegenteil gezielt mit ihm vermischt und ausschließlich als Kraftstoff eingesetzt wird. Aus diesem Grund werden auch alle Abscheider mit dem Ziel der Entfernung des Wassers im Gebiet hoher Wasserkonzentrationen eingesetzt; also oberhalb des Zulaufs. Eine Zone der starken Konzentrationserhöhung des Ethanol bzw. Konzentrationserniedrigung des Schleppmittels existiert nicht und damit gibt es auch keine Aufkonzentrierung von Aldehyden, Estern usw.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines ökonomischen Verfahrens zur Gewinnung von Absolutalkohol mit einem deutlich verringerten Anteil an Aldehyden $\leq 4 \text{ mg/l}$ ausgehend von Gärungsalkohol bzw. eines Verfahrens, das bei einem 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, wobei die Aldehydzulaufkonzentration der Entwässerungskolonne bis 200 mg/l betragen darf. Das Verfahren soll durch Nachrüstung auch in vorhandenen Anlagen anwendbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Teil, vorzugsweise 1 Vol.-% bis 10 Vol.-% der schleppmittellarmen Phase, aus wenigstens einem internen Abscheider oberhalb des Zulaufs in die Entwässerungskolonne zurückgespeist wird und daß oberhalb des Konzentrationssprunges des Ethanol, vorzugsweise 2 bis 10 Böden darüber, aldehydreiche schleppmittellarme Phase abgezogen wird. Durch die Erfindung ist es möglich, Alkohol mit einer Aldehydkonzentration bis 200 mg/l in die Entwässerungskolonne einzuspeisen. In der Zone der Anreicherung des Ethanol bildet sich durch Umsetzung des Ethanol oder von Acetalen 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 im Sumpf der Kolonne in den Absolutalkohol über. Die Erscheinung tritt bei verschiedenen Schleppmitteln auf, wie z. B. bei Benzol, Cyclohexan, Trichlorethylen, Hexan usw. Insbesondere bei Störungen im hydraulischen Regime der Kolonne gelangen diese Verunreinigungen verstärkt in den Kolonnen-Sumpf, falls diese Komponenten nicht in erfindungsgemäßer Weise abgezogen werden. Die Kolonne wird mit direktem Rücklauf vom Kondensator gefahren und so beheizt, daß über den externen Abscheider und die internen Abscheider mit Hilfe der schleppmittellarmen Phase das gesamte Wasser ausgeschleust wird. Durch Rückspeisung von etwa 1 Vol.-% bis 10 Vol.-% der schleppmittellarmen Phase der Böden oder internen Abscheider wird die Wasserkonzentration in dem tieferen Kolonnenteil erhöht. Durch Dosierung oder Entzug des Schleppmittels wird das Konzentrationsprofil in der Entwässerungskolonne so fixiert, daß etwa 2 bis 10 Böden unter dem untersten Boden bzw. Abscheider, also im Abtriebsteil der Kolonne die sprunghafte Abnahme der Schleppmittelkonzentration beginnt. Für diese Stelle existiert eine für den jeweiligen Arbeitsdruck charakteristische Temperatur, so daß man ohne zusätzliche Probenahme den Konzentrationsverlauf kennt. Überraschenderweise wurde eine Anreicherung von Aldehyden und einiger anderer Gärungsbegleitstoffe festgestellt, so daß auch in der Nähe oberhalb dieser Zone in der Flüssigkeit der Böden bzw. Abscheider die Konzentration dieser Stoffe hoch ist. Bei Auftrennung der Flüssigkeit in zwei Phasen durch Anwesenheit von Wasser gehen diese Beimengungen bevorzugt in die schleppmittellarme Phase über, werden mit ihr abgezogen und können dadurch nicht in den Absolutalkohol am Sumpf der Kolonne gelangen. Da es nur schwer möglich ist, die der eingespeisten Wassermenge äquivalente Menge schleppmittellarme Phase abzuziehen, wird vom untersten Boden bzw. Abscheider eine größere Menge Flüssigkeit abgezogen, die als schleppmittellarme Phase zuströmt. Es wird also ein Gemisch von schleppmittellarmer und schleppmittellreicher Phase abgezogen. Das hat den Vorteil, daß Belastungsschwankungen, wie z. B. eine kurzfristige Erhöhung des Zulaufs mit dem damit verbundenen erhöhten Eintrag von Wasser, nicht zu einer Erhöhung des Wassergehaltes im Absolutalkohol führt. Das zusätzlich eingebrachte Wasser wird dann am untersten Boden bzw. Abscheider in der Art abgezogen, daß sich in der fest eingestellten Flüssigkeitsmenge der Anteil der schleppmittellarmen Phase erhöht und damit der Anteil des Wassers.

Ausführungsbeispiele

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

1. Beispiel

Es sollen 249 l/h Alkohol mit einem Gehalt von $5,6 \text{ Ma.-%}$ Wasser und einem Aldehydgehalt von 20 mg/l auf einen Wassergehalt von $0,1 \text{ Ma.-%}$ 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, die das Mehrfache der Zielkonzentration aufweisen kann. 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 externen Abscheider, wo die heterogene Flüssigkeit sich in leichte und schwere Phase trennt. Die Gesamtmenge der schweren schleppmittellarmen Phase aus dem Abscheider 3 beträgt 150 l/h . Aus den Böden der Abscheider 7; 8; 9 werden insgesamt 100 l/h schwere Phase abgezogen. Davon werden 9 l/h in die Kolonne zurückdosiert. 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 . Fünf Böden darüber, am 25., 26. und 27. Boden, die als interne Abscheider ausgeführt sind, wird schwere Phase abgezogen, die einen Gehalt von durchschnittlich 200 mg/l Aldehyd besitzt. Die Gesamtmenge der schweren Phase von allen drei Böden ist größer als die vom oberen Abscheider zurückgespeiste Menge schwere Phase, da der Wassergehalt der schweren Phase desto niedriger ist, je tiefer die Böden liegen. Der Aldehydgehalt der abgezogenen schweren Phase kann stark um den oben angegebenen Wert schwanken, da sich kleinste Betriebsregimeänderungen sehr einschneidend auf den Aldehydgehalt an einem bestimmten Boden auswirken. Außerdem sinkt der Aldehydgehalt der schweren Phase vom unteren zum oberen Abzug stark ab. Am Sumpf der Kolonne wird der entwässerte Alkohol mit $99,9 \text{ Ma.-%}$ Alkohol, 4 mg/l Aldehyd und 1 mg/l Cyclohexan abgezogen. Die Ausbeute an Absolutalkohol steigt von 97% auf 99% zu Lasten des technischen Alkohols. Sollte die Zulaufmenge starken Schwankungen ausgesetzt sein, so daß teilweise bis 10% mehr Zulauf in die Kolonne eingebracht wird, so ist zur Vermeidung von Qualitätsschwankungen am untersten Boden bzw. Abscheider 6 eine größere Menge Flüssigkeit abzuziehen.

2. Beispiel

Entsprechend dem ersten Beispiel sollen die gleichen Mengen an Alkohol mit 5,6 Ma.-% Wasser aber einen 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 jetzt 123 l/h durch eine schärfere Fraktionierung und von den Böden bzw. Abscheidern 7; 8; 9 werden insgesamt 80 l/h schwere Phase abgezogen, davon werden 10 l/h in die Kolonne zurückdosiert. Die Zone des starken Abfalls der Schleppmittelkonzentration wird wie im Beispiel 1 eingestellt und am 25., 26. und 27. Boden schwere Phasen abgezogen, die einen Gehalt von durchschnittlich 1500 mg/l Aldehyd besitzt.

3. Beispiel

Wie im ersten und zweiten Beispiel soll in der gleichen Kolonne die gleiche Menge Alkohol 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 mg/l bis 4 mg/l reduziert werden.

Am 20. Boden wird die Temperatur mit 80,5°C eingestellt. Die Gesamtmenge der schleppmittelarmer Phase (hier der leichten) beträgt lediglich 39 l/h. Von den Böden bzw. Abscheidern 7; 8; 9 werden insgesamt 12 l/h schleppmittelarmer Phase abgezogen und davon 2 l/h in die Kolonne zurückdosiert. Am 25.; 26. und 27. Boden wird dann schleppmittelarmer leichte Phase mit einem Gehalt von durchschnittlich 200 mg/l Aldehyd abgezogen.

