

(19)



(11)

EP 3 922 707 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.12.2021 Patentblatt 2021/50

(51) Int Cl.:
C11D 7/26 (2006.01) A01N 31/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21178454.1**

(22) Anmeldetag: **09.06.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **10.06.2020 DE 102020115468**

(71) Anmelder: **Brauns-Heitmann GmbH & Co. KG
34414 Warburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Gibbels, Dr. Uwe
34414 Warburg (DE)**
• **Wiegard, Laura
34414 Warburg (DE)**

(74) Vertreter: **Geskes, Christoph
Geskes Patent- und Rechtsanwälte
Gustav-Heinemann-Ufer 74b
50968 Köln (DE)**

(54) **MINDERUNG VON FEHLGERUECHEN IN BIOETHANOL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verwendung einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxidationsmittel zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfah-

ren zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol umfassend eine Additivmischung als auch ein Produkt hergestellt durch das Verfahren zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.

EP 3 922 707 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verwendung einer Additivmischung zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol umfassend eine Additivmischung als auch ein Produkt hergestellt durch das Verfahren zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.

[0002] Bioethanol wird ausschließlich aus biologischen Abfällen oder biologischer Masse, beispielsweise Zuckerrüben, Kartoffeln, Mais, Getreide, Holz und Stroh, durch Fermentation, auch alkoholische Gärung genannt, unter Einsatz von Enzymen und Mikroorganismen hergestellt. Seit 2004 wird Bioethanol für Biokraftstoffe, wie E10 und E5, zur Verwendung in Otto-Verbrennungsmotoren eingesetzt, um mineralische Kraftstoffe zu ersetzen. Bioethanol verbrennt ohne zu Rußen, da nur Wasser und Kohlenstoffdioxid als Abfallprodukte entstehen. Bioethanol wird auch in der Kosmetikindustrie verwendet.

[0003] Bioethanol hat im Vergleich zu konventionellen mineralischen Ottokraftstoffen, wie Benzin, eine höhere Oktanzahl, ist nahezu schwefelfrei und biologisch abbaubar, was es zu einer umweltfreundlichen und vor allem nachwachsenden Alternative zu konventionellen mineralischen Ottokraftstoffen macht. Nicht nur ist Bioethanol ein nachwachsender Rohstoff, sondern ermöglicht es, diesen unabhängig von Ölvorkommen herzustellen. Aufgrund der Herstellungsweise über die Fermentation mittels Enzyme und Mikroorganismen weist der handelsübliche Bioethanol für Biokraftstoffe einen unangenehmen Fehlgeruch nach verbranntem Gummi und Stall, welcher bei Verdunstung noch intensiver wird, auf. Bei der anaeroben Fermentation entsteht neben dem Bioethanol zum Beispiel Schwefelwasserstoff, welcher zu dem unangenehmen Fehlgeruch beiträgt. Trotz der üblichen Aufreinigung des Bioethanols durch Destillation ist auch ein gewisser Anteil des Schwefelwasserstoffs und auch sonstige Verbindungen weiterhin im aufgereinigtem Bioethanol gelöst. Bioethanol ist vorrangig dafür bestimmt als Kraftstoff verwendet zu werden, wodurch ein unangenehmer Fehlgeruch zu vernachlässigen ist. Bei der Verwendung als Ottokraftstoff stellt dieser Fehlgeruch kein großes Problem dar, aber in anderen Anwendungen von Bioethanol schon.

[0004] DE 10 2012 024 111 A1 offenbart ein Verfahren zur Geruchsbehandlung von Biosubstraten, bei welchem ein auf der Basis von Eisenchloriden gebildeter Geruchsbehandlungsstoff in ein Biosubstrat eingeleitet oder eingebracht wird. CN 103160336 offenbart ein Bio-Alkoholöl auf der Basis von Speiseöl-Altölestern umfassend ein Deodorant, wobei das Deodorant Kampfer oder Ammoniak ist. EP 1 884 555 A2 offenbart ein Mineralöl, wobei der Mineralölgeruch maskiert wird. Unter Maskieren von Mineralölgeruch wird das vollständige oder teilweise Überdecken des Mineralöl-Maldors durch einen Riechstoff oder durch eine Riechstoffmischung verstanden, so dass der sensorische Maldoreindruck verringert oder überdeckt wird.

[0005] Damit ist aus dem Stand der Technik bekannt, eine Geruchsbehandlung von biologischen Ölen und Mineralölen durch Zugabe von Riechstoffen, wie Kampfer, etherischen Ölen, oder Katalysatoren, wie Ferrocen und Eisenchlorid, vorzunehmen. Auch ein mehrfaches Reinigen durch Destillation kann zur Beseitigung von Fehlgeruch geeignet sein. Hierbei handelt es sich jedoch um teure, energieaufwändige und zeitraubende Methoden.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Bioethanol zur Verfügung zu stellen, welches keinen unangenehmen Fehlgeruch aufweist.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Verwendung einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxidationsmittel zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol, weiter bevorzugt eine Verwendung eines mit einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxidationsmittel zur Minderung von Fehlgerüchen behandelten Bioethanols als Reinigungs- und Desinfektionsmittel oder in der Kosmetikindustrie.

[0008] Bei der Reinigung des Bioethanols nach dessen Herstellung entstehen unterschiedlich reine Fraktionen. Die reinste Fraktion wird Neutralethanol genannt und besitzt eine Reinheit von mindestens 99 %. Neutralethanol wird zur Herstellung von alkoholischen Getränken und medizinischen Anwendungen verwendet. Bioethanol, der für Biokraftstoffe verwendet werden soll, braucht keine solch hohe Reinheit. Somit ist der Anteil von Wasser, schwefelhaltigen oder sonstigen Verbindungen in diesen Fraktionen höher. Um kostengünstigeres Bioethanol als Basis z.B. für Kosmetika oder für Desinfektionsmittel gleich welcher Art verwenden zu können, muss dieser behandelt werden, um die geruchssintensiven Verbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, zu neutralisieren. Ein weiteres Reinigen durch Destillation würde nicht zu einer kompletten Aufreinigung führen, sondern wiederum zu stärker verunreinigten Fraktionen und reineren Fraktionen. Eine solche Destillation ist außerdem energetisch aufwändig und damit kostenintensiv. Der erfindungsgemäß zu behandelnde Bioethanol hat bevorzugt eine Reinheit von etwa 98 % und höher.

[0009] Die erfindungsgemäße Additivmischung mindert den unangenehmen Fehlgeruch des zu behandelnden Bioethanols. Die Geruchsminderung wird durch eine bevorzugt zweistufige Reaktion in Bioethanol herbeigeführt, um die geruchsbildenden Verbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, abzubauen. Zur Minderung des Fehlgeruchs umfasst die Additivmischung mehrere Komponenten, darunter erfindungsgemäß mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxidationsmittel, weiter bevorzugt mindestens ein Triol und/oder mindestens ein Vergällungsmittel, die im Folgenden näher beschrieben werden.

[0010] Erfindungsgemäß ist von der Additivmischung mindestens ein Oxidationsmittel umfasst. Bevorzugt ist das mindestens eine Oxidationsmittel ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Ethanperoxosäure, Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxyhydrat oder einer Mischung dieser. Bevorzugt wird eine mindestens 10 %ige bis bevorzugt mindestens 75 %ige wässrige Lösung des mindestens einen Oxidationsmittels verwendet. Beispielsweise weist eine 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung 9,8 mol/l Wasserstoffperoxid auf. Das mindestens eine Oxidationsmittel reagiert mit den im zu behandelnden Bioethanol vorhandenen geruchsbildenden Verbindungen. Beispielsweise reagiert Schwefelwasserstoff H_2S mit Wasserstoffperoxid zu Schwefelsäure. Die entstandene Schwefelsäure wird durch den mindestens einen alkalischen Zusatzstoff weiter umgesetzt. Bevorzugt ist das mindestens eine Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 1,6 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst.

[0011] Erfindungsgemäß ist von der Additivmischung mindestens ein alkalischer Zusatzstoff umfasst. Bevorzugt ist der mindestens eine alkalische Zusatzstoff ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder einer Mischung dieser. Bevorzugt wird eine mindestens 10 %ige bis bevorzugt 50 %ige wässrige Lösung des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes, insbesondere von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, verwendet. Beispielsweise weist eine 20 %ige Kaliumlauge 4,21 mol/l Kaliumhydroxid auf. Beispielsweise weist eine 20 %ige Natriumlauge 6,09 mol/l Natriumhydroxid auf. Der mindestens eine alkalische Zusatzstoff reagiert mit den durch das mindestens eine Oxidationsmittel erzeugten Verbindungen in dem zu behandelnden Bioethanol. Wird zum Beispiel Kaliumhydroxid eingesetzt, so entsteht bei der Reaktion mit aus Schwefelwasserstoff gebildeter Schwefelsäure Kaliumsulfat K_2SO_4 . Durch die Reaktion, die bevorzugt zweistufig durchgeführt werden kann, werden die geruchsbildenden Verbindungen in stabile und lösliche Ionen überführt. Bei Einsatz von einem Überschuss des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes kann das entstandene Salz ausgefallen. Das Ausfällen des entstandenen Salzes wird erfindungsgemäß bevorzugt verhindert durch Einstellung des pH-Wertes. Bevorzugt ist der mindestens eine alkalische Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 1,6 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst.

[0012] Bevorzugt umfasst die Additivmischung mindestens ein Triol. Weiter bevorzugt ist das mindestens eine Triol ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Glycerin. Bevorzugt ist das mindestens eine Triol in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 8 Gew.-% bis etwa 24 Gew.-% umfasst, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung.

[0013] Bevorzugt umfasst die Additivmischung mindestens ein Vergällungsmittel. Weiter bevorzugt ist das mindestens eine Vergällungsmittel ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Butanon, Phthalsäurediethylester, Thymol, Isopropanol, Tertiärbutanol, Denatoniumbenzoat, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Ethylisoamylketon (5-Methyl-3-heptanon) und/oder Pyridinbasen. Da das mindestens eine Oxidationsmittel mit dem bereits dem Bioethanol beigegebenen Vergällungsmittel reagieren kann, muss nach der Entfernung von Gerüchen durch die Additivmischung erneut mindestens ein Vergällungsmittel dem behandelten Bioethanol zugesetzt werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Vergällungsmittel weisen bevorzugt einen ähnlichen Siedepunkt wie Ethanol auf, um eine Abtrennung desselben bei einer gegebenenfalls doch noch durchgeführten Destillation zu verhindern. Ein weiteres Auswahlkriterium des mindestens einen Vergällungsmittels ist ein intensiver unangenehmer Geschmack bei geringer Konzentration, um die Verwendung des Bioethanols ohne Besteuerung für alkoholische Getränke zu verhindern. Bevorzugt ist das mindestens eine Vergällungsmittel in einem Bereich von etwa 0,0005 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst.

[0014] Wird im Rahmen der Erfindung der Begriff "etwa" im Zusammenhang mit Werten oder Wertebereichen verwendet, so ist darunter ein Toleranzbereich zu verstehen, den der Fachmann auf diesem Gebiet für üblich erachtet, insbesondere ist ein Toleranzbereich von $\pm 20\%$, bevorzugt $\pm 10\%$, weiter bevorzugt $\pm 5\%$, noch weiter bevorzugt $\pm 3\%$, vorgesehen. Die in der vorliegenden Erfindung beanspruchten unteren Grenzwerte und die oberen Grenzwerte der verschiedenen Bereiche, insbesondere der Gewichtsprozentbereiche, aber nicht darauf beschränkt, können zur Definition neuer Bereiche miteinander kombiniert werden.

[0015] Soweit der Begriff Gewichtsprozent oder Gew.-% in Bezug auf die aus dem beanspruchten Verfahren und der beanspruchten Verwendung bestehenden Komponenten verwendet wird, bezieht sich der Begriff Gewichtsprozent auf die Menge einer oder mehrerer Komponenten im Verhältnis zur Gesamtmenge der verwendeten Komponenten, in der Regel der Additivmischung oder der erhaltenen Lösung im erfindungsgemäßen Verfahren, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Der Ausdruck "Gew.-%" wird in der gesamten vorliegenden Erfindung als Abkürzung für Gewichtsprozent verwendet, soweit nicht anders angegeben.

[0016] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von Bioethanol durch mindestens ein Verdünnungsmittel;
- b) Hinzufügen von einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein

Oxidationsmittel;

c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung.

[0017] Erfindungsgemäß wird Bioethanol mit einem Fehlgeruch behandelt. Das zu behandelnde Bioethanol liegt in einer Menge im Bereich von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-%, noch weiter bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 50 Gew.-% bis etwa 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung, vor. Die erhaltene Lösung umfasst das zu behandelnde Bioethanol, das mindestens eine Verdünnungsmittel und die zuvor beschriebene, erfindungsgemäße Additivmischung.

[0018] Erfindungsgemäß wird im Verfahrensschritt a) ein Verdünnungsmittel dem zu behandelnden Bioethanol zugesetzt. Bevorzugt ist das mindestens eine Verdünnungsmittel Wasser. Weiter bevorzugt ist das mindestens eine Verdünnungsmittel Leitungswasser oder deionisiertes Wasser. Deionisiertes Wasser ist Wasser ohne die im Quell- und Leitungswasser vorkommenden Salze, die als Anionen und Kationen gelöst sind, und wird in der Chemie und der Biologie als Lösungs- und manchmal auch als Reinigungsmittel verwendet. Der Verfahrensschritt a) Verdünnen des zu behandelnden Bioethanols wird bevorzugt vor dem Verfahrensschritt b) Hinzufügen einer Additivmischung durchgeführt. Bevorzugt ist das mindestens eine Verdünnungsmittel in einem Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% und weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung, von dieser umfasst.

[0019] Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen der Menge an Wasser und der Menge an Bioethanol in einem Bereich von etwa 0,2 bis etwa 0,9, und noch weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 0,8. Das Verhältnis zwischen der Menge an Wasser und der Menge an Bioethanol ist auf die Verwendung der erhaltenen Lösung abgestimmt.

[0020] Erfindungsgemäß wird im Verfahrensschritt b) die zuvor beschriebene, erfindungsgemäße Additivmischung dem zu behandelnden Bioethanol hinzugefügt. Das Hinzufügen der Additivmischung findet erfindungsgemäß sequenziell statt. Bei dem sequenziellen Hinzufügen der Additivmischung wird bevorzugt erst das mindestens eine Oxidationsmittel dem zu behandelnden Bioethanol zugesetzt, und dann der mindestens eine alkalische Zusatzstoff, alternativ kann die Zugabe des Oxidationsmittels und des alkalischen Zusatzstoffs in Abhängigkeit von den eingesetzten Verbindungen auch in umgekehrter Reihenfolge oder gleichzeitig erfolgen. Bevorzugt ist das mindestens eine Oxidationsmittel in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenden Lösung, von dieser umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach dem Hinzufügen des mindestens einen Oxidationsmittels wird der mindestens eine alkalische Zusatzstoff hinzugefügt.

[0021] Bevorzugt wird mittels des alkalischen Zusatzstoffs ein pH-Wert der erhaltenen Lösung in einem Bereich von etwa 7 bis etwa 13 eingestellt. Zur Messung des pH-Wertes wird eine Probe der erhaltenen Lösung abgetrennt und soweit verdünnt, dass ein Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% erreicht ist. Dann wird der pH Wert mittels eines pH-Meter WTW 3310 mit der pH Elektrode SenTix 81 hergestellt von WTW bei einer Temperatur von 20°C gemessen. Bevorzugt ist der mindestens eine alkalische Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenden Lösung, von dieser umfasst.

[0022] Das mindestens eine Vergällungsmittel wird bevorzugt nach dem mindestens einen Oxidationsmittel hinzugefügt. Bevorzugt wird das eine Vergällungsmittel nach Abbau eines möglichen Überschusses des mindestens einen Oxidationsmittels der erhaltenen Mischung hinzugefügt. Bevorzugt ist das mindestens eine Vergällungsmittel in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,0001 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,0002 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenden Lösung, von dieser umfasst.

[0023] Bevorzugt ist in einem weiteren Schritt die Zugabe von mindestens einem Triol umfasst. Bevorzugt ist das mindestens eine Triol in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenden Lösung von dieser umfasst.

[0024] Bevorzugt ist in einem weiteren Schritt die Zugabe von mindestens einem Reduktionsmittel. Weiter bevorzugt ist das mindestens eine Reduktionsmittel ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Ascorbinsäure, Natriumascorbat, Sulfite, Thiosulfate Katalase oder eine Mischung dieser. Bevorzugt wird ein Überschuss des mindestens einen Oxidationsmittels durch das Hinzufügen von mindestens einem Reduktionsmittel neutralisiert. Durch das Neutralisieren des überschüssigen Oxidationsmittels wird die erhaltene Lösung, auch behandeltes Bioethanol genannt, lagerstabil. Das mindestens eine Reduktionsmittel wird tropfenweise zur erhaltenen Lösung hinzugegeben, bis kein überschüssiges Oxidationsmittel mehr vorhanden ist. Der Gehalt des mindestens einen Oxidationsmittels wird durch einen handelsüblichen Peroxid-Test, wie Peroxid-Teststäbchen MQuant® von Merck KGaA Deutschland bestimmt. Diese Gehaltsbestimmung wird während der Zugabe des mindestens einen Reduktionsmittels wiederholt bis der Peroxid-Test kein Oxidationsmittel mehr nachweist.

[0025] Das sequenzielle Hinzufügen weist den Vorteil auf, eine Reaktion der einzelnen Komponenten der Additivmischung untereinander zu vermeiden. Bevorzugt ist die Additivmischung in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,001

Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,005 Gew.-% bis etwa 17,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung, dieser hinzugefügt.

[0026] Erfindungsgemäß wird die erhaltene Lösung im Verfahrensschritt c) homogenisiert. Das Homogenisieren kann bevorzugt während und nach den Verfahrensschritten a) und b) durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Homogenisieren umfasst beispielsweise ein Rühren und/oder Schütteln der erhaltenen Lösung.

[0027] Bevorzugt werden sämtliche Verfahrensschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Raumtemperatur ist die durchschnittliche Raumlufttemperatur. Die Raumtemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 18 °C bis etwa 25 °C, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 20 °C bis etwa 23 °C.

[0028] Die Geruchsbestimmung der erhaltenen Lösung im Sinne der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt von mindestens zwei Personen durchgeführt werden, die unabhängig voneinander den Geruch bestimmen. Die Geruchsbestimmung wird in einem gut gelüfteten Raum durchgeführt. Die Proben werden in fest verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, welche im geschlossenen Zustand geruchsfrei sein müssen. Die Proben werden bei Raumtemperatur beurteilt. Mit einer Pipette werden 3 bis 4 Tropfen auf eine 30°C erwärmte Oberfläche gegeben und zu einem dünnen Film verstrichen. Die Geruchsbeurteilung des verdunstenden Probenfilms wird durch leichtes Zufächeln des Geruchs olfaktorisch beurteilt. Nach jeder Probe wird das Gefäß wieder fest verschlossen. Als Vergleich wird dieser Vorgang unmittelbar vor der Probe oder nach der Probe einmal mit unbehandeltem Bioethanol und einmal mit reinem Ethanol durchgeführt. Diese Schritte können wiederholt werden. Es wurde ein Bewertungsschema für den Fehlgeruch des zu behandelnden Bioethanols erarbeitet. Das Bewertungsschema ist in Geruchskategorien mit Kennzahlen eingeteilt, wie in der folgenden Tabelle 1 dargestellt. Die zu beurteilende Probe wird von den Personen getrennt in eine der Geruchskategorien eingeteilt und die Abnahme des unangenehmen Geruchs mit der Kennzahl 10 bis zum vollständigen Verschwinden und einen Übergang zu einen neutralen Ethanolgeruch mit einer leicht fruchtigen Ester-Note bei der Kennzahl 1 quantifiziert.

Tabelle 1: Darstellung der Geruchskategorien und der entsprechenden Kennzahlen

Geruchskategorien	Entspricht	Kennzahl
unangenehm, verbranntes Gummi, Stallgeruch und wird beim Verdunsten noch intensiver	unbehandelter Bioethanol	10
stechender, schwefelhaltiger Geruch		6
unangenehmer Iso-Buttersäure Geruch mit schwefliger Unternote		5
Geruch ähnlich Iso-Buttersäure und Essigsäure		4
leicht sauer nach Essig		3
nur noch geringer Geruch nach Essig vorhanden		2
fruchtige Ester-Note und nach Verdunstung neutral	reines Ethanol $\geq 99\%$	1

[0029] Die Geruchsbestimmung wird zu mehreren Zeitpunkten durchgeführt. Bevorzugt wird die Geruchsbestimmung zum Zeitpunkt 0 Stunden, direkt nach der Zugabe von alkalischem Zusatzstoff und/oder Oxidationsmittel, und nach abgeschlossener Reaktion der Komponenten der erfindungsgemäßen Additivmischung mit dem zu behandelnden Bioethanol durchgeführt. Die Geruchsbestimmung wird nach Vollendung des Verfahrensschrittes c) des vorgenannten, erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt, was dem Zeitpunkt 0 Stunden entspricht. Die Reaktion der Komponenten der Additivmischung ist regelmäßig nach spätestens 24 Stunden abgeschlossen. Eine finale Geruchsbestimmung wird daher bevorzugt 24 Stunden nach Beendigung des Verfahrensschrittes c) durchgeführt.

[0030] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Produkt, hergestellt durch das vorgenannte, erfindungsgemäße Verfahren. Das erfindungsgemäße Produkt ist die erhaltene Lösung, welche in der vorliegenden Erfindung auch als geruchsfreier behandelter Bioethanol benannt ist. Der geruchsfreie behandelte Bioethanol wird bevorzugt als Basis für Reinigungs- und Desinfektionsmittel oder in der Kosmetikindustrie verwendet.

[0031] Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen darin, dass kostengünstiger, geruchsintensiver Bioethanol schnell und kostengünstig behandelt werden kann, um dessen Fehlgeruch zu mindern, so dass dieser neuen Anwendungen zugeführt werden kann.

[0032] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.

[0033] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst noch weiter bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-

menge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol, wobei das mindestens eine Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Ethanperoxosäure, Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxyhydrat oder einer Mischung dieser.

[0034] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst noch weiter bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol, wobei der mindestens eine alkalische Zusatzstoff ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder einer Mischung dieser.

[0035] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst noch weiter bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol, wobei die Additivmischung mindestens ein Triol umfasst, wobei weiter bevorzugt das mindestens eine Triol ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Glycerin und wobei das zumindest eine Triol bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% umfasst ist, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung.

[0036] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst noch weiter bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol, wobei die Additivmischung weiter bevorzugt mindestens ein Vergällungsmittel umfasst, wobei das mindestens eine Vergällungsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Butanon, Phthalsäurediethylester, Thymol, Isopropanol, Tertiärbutanol, Denatoniumbenzoat, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Ethylisoamylketon (5-Methyl-3-heptanon) und/oder Pyridinbasen, und wobei das mindestens eine Vergällungsmittel bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,0005 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% umfasst ist, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung.

[0037] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.

[0038] Eine beispielhafte erfindungsgemäße Verwendung einer Additivmischung umfasst bevorzugt mindestens einen alkalischen Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1,6 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% und mindestens ein Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1,6 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.

[0039] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, soweit nicht anders angegeben.

[0040] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei das mindestens eine Verdünnungsmittel bevorzugt Wasser ist, weiter bevorzugt ist das mindestens eine Verdün-

nungsmittel Leitungswasser oder deionisiertes Wasser, wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, falls nicht anders angegeben.

[0041] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei der mindestens eine alkalische Zusatzstoff ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder einer Mischung dieser, wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, falls nicht anders angegeben.

[0042] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei das mindestens eine Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Ethanolperoxosäure, Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxyhydrat oder einer Mischung dieser, wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, falls nicht anders angegeben.

[0043] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei die Additivmischung mindestens ein Triol umfasst, wobei weiter bevorzugt das mindestens eine Triol ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Glycerin und wobei das zumindest eine Triol bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% umfasst ist, wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, falls nicht anders angegeben.

[0044] Ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol bevorzugt umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von etwa 20 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-% Bioethanol durch etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Verdünnungsmittels;
- b) Hinzufügen von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Additivmischung umfassend etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% mindestens eines alkalischen Zusatzstoffes und etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% mindestens eines Oxidationsmittels, wobei die Gew.-%-Angaben des mindestens einen alkalischen Zusatzstoffes und des mindestens einen Oxidationsmittels bezogen sind auf die Gesamtmenge der Additivmischung;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung,

wobei die Additivmischung weiter bevorzugt mindestens ein Vergällungsmittel umfasst, wobei das mindestens eine

Vergällungsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Butanon, Phthalsäurediethylester, Thymol, Isopropanol, Tertiärbutanol, Denatoniumbenzoat, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Ethylisoamylketon (5-Methyl-3-heptanon) und/oder Pyridinbasen, und wobei das mindestens eine Vergällungsmittel bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,0001 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% umfasst ist, wobei sich die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung bezieht, falls nicht anders angegeben.

[0045] In den vorstehenden bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung einer Additivmischung, des erfindungsgemäßen Verfahrens und des durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Produktes handelt es sich um nicht einschränkende bevorzugte Beispiele. Auch eine Kombination der genannten Bereiche und Komponenten eines jeden Beispiels mit einem anderen oder mehreren anderen Beispielen untereinander ist möglich. Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand der nicht einschränkenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

[0046] Die pH-Wert Messung wurde mittels zweier Methoden durchgeführt, um den pH-Wert zu verifizieren:

Methode 1: Die Probe wurde 1:1 in deionisiertem Wasser verdünnt. Anschließend wurde der pH-Wert gemessen mittels eines pH-Meters WTW 3310 mit einer pH Elektrode SenTix 81, hergestellt von WTW Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG Deutschland, für einen Messbereich von 0 pH bis 14 pH und verwendbar in einem Temperaturbereich von 0°C bis 100°C, wobei die pH-Wert Messung bei 20°C durchgeführt wurde. Das pH-Meter wurde mittels der Pufferlösungen WTW-Pufferlösung pH 9.180, WTW-Pufferlösung pH 6.865, WTW-Pufferlösung pH 4.006 und WTW-Pufferlösung pH 1.679 durch Titration mit einer 3 mol/l Kaliumchlorid-Lösung kalibriert.

Methode 2: Bei einer unverdünnten Probe wurde der pH-Wert zusätzlich mittels pH-Indikatorstäbchen gemessen, wobei das pH-Indikatorstäbchen ein nicht blutender Universal Indikator für den pH-Wert Bereich von pH 0 bis pH 14 vorgesehen ist und von Merck KGaA stammt. Die pH-Wert Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0047] Mit beiden pH-Wert Messungen wurden gleiche Werte ermittelt.

[0048] Die folgenden Verbindungen wurden bei den erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen A1 bis A7 und dem Vergleichsbeispiel A8 der Tabelle 2 verwendet.

[0049] Es wurde Bioethanol mit einer Reinheit von 98,7 Vol% verwendet. Deionisiertes Wasser wurde als Verdünnungsmittel eingesetzt. Es wurde weiterhin Glycerin mit einer Reinheit von 86,5% verwendet. Wässrige Natronlauge als alkalischer Zusatzstoff wurde in einer Konzentration von 6,09 mol/l, was einer 20%igen Lösung entspricht verwendet. Wässrige Kalilauge als alkalischer Zusatzstoff wurde mit einer Konzentration von 4,21 mol/l, was einer 20%igen Lösung entspricht, verwendet. Als Oxidationsmittel wurde eine Wasserstoffperoxid-Lösung mit einer Konzentration von 9,80 mol/l, was einer 30 %igen Lösung entspricht, und mit einem pH-Wert von $\leq 3,5$ pH bei 20°C und einer Dichte von 1,11 g/ml bei 20°C verwendet. Als Oxidationsmittel wurde weißes, pulverförmiges Natriumpercarbonat mit einer Reinheit von 99 % verwendet. Ethanolamin als alkalischer Zusatzstoff wurde mit einer Dichte von 1,02 g/ml, einer kinematischen Viskosität von 20 mm²/s bei 23°C und einer Reinheit von 99 % verwendet. Aus den vorgenannten Komponenten wurden Lösungen gemäß der folgenden Tabelle 2 und der nachstehenden Versuchsbeschreibung hergestellt.

[0050] Bioethanol wurde in einem verschließbaren Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt. Deionisiertes Wasser wurde dem vorgelegten Bioethanol zugegeben. Nachdem die Bioethanol-Wasser Lösung homogenisiert wurde, wurde Wasserstoffperoxid hinzugefügt. Nach vollständiger Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden der alkalische Zusatzstoff und gegebenenfalls weitere Komponenten, wie Glycerin, hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde durch Rühren homogenisiert. Die erste Geruchsbestimmung gemäß der vorgenannten Methode und eine pH-Wert Messung durch ein pH-Meter WTW 3310 mit der pH Elektrode SenTix 81 bei 20°C wurde zum Zeitpunkt 0 Stunden durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde eine zweite Geruchsbestimmung und pH-Wert Messung vorgenommen.

[0051] Zusammensetzung der Lösungen der erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele A1 bis A7 und einem Vergleichsbeispiel A8 werden in der folgenden Tabelle 2 dargestellt, wobei die Mengen in Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, angegeben sind.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösungen der erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele A1 bis A7 und dem Vergleichsbeispiel A8.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Bioethanol	75,51	75,51	75,51	75,51	75,51	75,51	75,51	75,51
deionisiertes Wasser	17,86	20,22	15,84	22,27	16,41	17,33	15,4	17,84
Glycerin	0	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02
Kalilauge [20 %ige-Lösung]	2,00	2,00	2,00	0,1	0	0	2,00	0

(fortgesetzt)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
5 Natronlauge [20 %ige-Lösung]	0	0	0	0	1,43	0	0	0
Wasserstoffperoxid [30 %ige-Lösung]	4,63	0,25	4,63	0,1	4,63	4,63	0	4,63
Natriumpercarbonat	0	0	0	0	0	0	7,07	0
10 Ethanolamin	0	0	0	0	0	0,51	0	0

[0052] Die Geruchsbestimmung der erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele A1 bis A7 und des Vergleichsbeispiel A8 wurde nach Durchführen des oben angegebenen Verfahrens zum Zeitpunkt 0 h und eine weitere Geruchsbestimmung nach 24 h durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse der Geruchsbestimmung der erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele A1 bis A7 und dem Vergleichsbeispiel A8 sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Auswertung der Geruchsbestimmung von den erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen A1 bis A7 und dem Vergleichsbeispiel A8.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
20 pH-Wert bei 0h	11,5	12,5	11,5	9,5	10	10	10	3
Geruchskennzahl bei 0h	10	10	10	10	10	10	10	10
pH-Wert nach 24h	11,5	12,5	11,5	8	10	10	10	3
25 Geruchskennzahl nach 24h	1	1	1	1	1	3	1	6

[0053] Das Ausführungsbeispiel A1 mit 20%iger Kalilauge und 30%igem Wasserstoffperoxid weist eine vollständige Geruchsminderung nach 24 h auf. Die Ausführungsbeispiele A2 und A3 mit Kalilauge, Glycerin und Wasserstoffperoxid weisen wie A1 eine vollständige Geruchsminderung bei einem Wasserstoffperoxid-Gehalt von 0,1 Gew.-% und 4,63 Gew.-% auf. Somit kann der Fehlgeruch durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der verwendeten 30% igen Wasserstoffperoxid-Lösung, vollständig gemindert werden. Der Fehlgeruch des Ausführungsbeispiels A4 ist nach 24 h bis zu der Geruchskennzahl 1 reduziert. Ein niedriger Wasserstoffperoxid-gehalt und ein niedriger Kalilaugen-Gehalt gemäß A4 weisen eine gleichbleibende Geruchsminderung auf auch bei einem etwas niedrigerem pH-Wert. A5 weist keinen Fehlgeruch nach 24 h auf, was dafür spricht, das Natronlauge alternativ zu Kalilauge einsetzbar ist. Das Ausführungsbeispiel A6 mit Ethanolamin als alkalischem Zusatzstoff zeigte nach 24 h noch einen leichten Fehlgeruch "leicht sauer nach Essig" entsprechend der Geruchskennzahl 3 auf. Offen-sichtlich ist Ethanolamin als alkalischer Zusatzstoff Kalilauge und Natronlauge bei gleichem Wasserstoffperoxidgehalt in seiner Wirkung etwas unterlegen, liefert aber gleichwohl gute Ergebnisse. Das Ausführungsbeispiel A7 mit Natrium-percarbonat als Oxidationsmittel weist vergleichbare Ergebnisse, wie das Ausführungsbeispiel A3 mit Wasserstoffper-oxid. Das Vergleichsbeispiel A8 mit einer Geruchskennzahl von 6 nach 24 h weist keine vollständige Minderung des Fehlgeruchs auf. Der pH-Wert des Vergleichsbeispiels A8 liegt bei 3 pH, was die unzureichende Minderung des Fehl-geruchs des Bioethanols begründen dürfte als auch das Fehlen des alkalischen Zusatzstoffes.

[0054] Die Beispiele der erfindungsgemäßen Verwendung einer Additivzusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren umfassend insbesondere Natronlauge und/oder Kalilauge als alkalischer Zusatzstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zeigen deutlich, dass insbesondere diese Kombinationen einen Fehlgeruch von Bioethanol voll-ständig mindern können und damit eine kostengünstige, einfache Möglichkeit zur Verfügung stellen, Bioethanol auch anderen gewerblichen Nutzungsmöglichkeiten zuzuführen, insbesondere im Bereich der Desinfektionsmittel und der Kosmetik.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxi-dationsmittel zur Minderung von Fehlgerüchen in Bioethanol.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine alkalische Zusatzstoff aus-

gewählt ist aus einer Gruppe umfassend Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder einer Mischung dieser.

3. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine alkalische Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst ist.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Oxidationsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Ethanperoxosäure, Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxyhydrat oder einer Mischung dieser.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Oxidationsmittel in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst ist.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additivmischung mindestens ein Triol umfasst.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Triol ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Glycerin.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Triol in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% umfasst ist, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung.

9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additivmischung mindestens ein Vergällungsmittel umfasst.

10. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Vergällungsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Butanon, Phthalsäurediethylester, Thymol, Isopropanol, Tertiärbutanol, Denatoniumbenzoat, Methyllethylketon, Methylisopropylketon, Ethylisoamylketon (5-Methyl-3-heptanon) und/oder Pyridinbasen.

11. Verwendung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Vergällungsmittel in einem Bereich von etwa 0,0005 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Additivmischung, von dieser umfasst ist.

12. Verfahren zur Geruchsminderung in Bioethanol umfassend die Schritte:

- a) Verdünnen von Bioethanol durch mindestens ein Verdünnungsmittel;
- b) Hinzufügen von einer Additivmischung umfassend mindestens einen alkalischen Zusatzstoff und mindestens ein Oxidationsmittel;
- c) Homogenisieren der erhaltenen Lösung.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Verdünnungsmittel Wasser ist.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 und 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Verdünnungsmittel in einem Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung, von dieser umfasst wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additivmischung in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erhaltenen Lösung, hinzugefügt wird.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese den weiteren Schritt der Zugabe mindestens eines Triols umfasst.

EP 3 922 707 A1

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** mittels des alkalischen Zusatzstoffs ein pH-Wert der erhaltenen Lösung in einem Bereich von etwa 7 bis etwa 13 eingestellt wird.

5 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Verfahrensschritte bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

19. Produkt hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 18.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 21 17 8454

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CN 108 485 727 A (BEIJING OUMEIZHONG SCIENCE & TECH RESEARCH INST) 4. September 2018 (2018-09-04) * Absatz [0027]; Ansprüche 1-3, 6 *	12,14-19	INV. C11D7/26 A01N31/02
A	----- CN 104 232 173 A (KUANG MINGXING) 24. Dezember 2014 (2014-12-24) * Absatz [0013]; Anspruch 1 *	1-11,13 1-19	
A	----- DE 10 2012 024111 A1 (ROGMANS MARIA [DE]) 12. Juni 2014 (2014-06-12) * Absatz [0006]; Anspruch 1 *	1-19	
A,D	----- DE 20 2012 006847 U1 (OELSCHLAEGER ANDREAS [DE]) 3. August 2012 (2012-08-03) * Beispiel 3 *	1-19	
A	----- US 2010/196505 A1 (KAISER HERBERT J [US] ET AL) 5. August 2010 (2010-08-05) * Anspruch 10 *	1-19	
A	----- WO 2016/154531 A1 (CLEAN CHEMISTRY INC [US]) 29. September 2016 (2016-09-29) * Ansprüche 1, 4, 6 *	1-19	
A	----- RU 2 318 864 C1 ((FAKH-I) FAKHRIEV A M; (FAKH-I) FAKHRIEV R A) 10. März 2008 (2008-03-10) * Absatz [0008] - Absatz [0009]; Anspruch 1 *	1-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	----- US 2010/193422 A1 (SAWAYA FREDRICK JAMES [US] ET AL) 5. August 2010 (2010-08-05) * Absatz [0048] - Absatz [0050]; Abbildung 1 *	1-19	C11D A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. November 2021	Prüfer Kappen, Sascha
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 17 8454

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-11-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 108485727 A	04-09-2018	KEINE	
CN 104232173 A	24-12-2014	KEINE	
DE 102012024111 A1	12-06-2014	KEINE	
DE 202012006847 U1	03-08-2012	DE 102012012178 A1 DE 202012006847 U1	19-12-2013 03-08-2012
US 2010196505 A1	05-08-2010	AU 2010271489 A1 CA 2751123 A1 CN 102307467 A EP 2393354 A2 ES 2755884 T3 JP 5752606 B2 JP 5813729 B2 JP 2012516930 A JP 2014065714 A US 2010196505 A1 WO 2011008225 A2	18-08-2011 20-01-2011 04-01-2012 14-12-2011 24-04-2020 22-07-2015 17-11-2015 26-07-2012 17-04-2014 05-08-2010 20-01-2011
WO 2016154531 A1	29-09-2016	CA 2981034 A1 US 2016297697 A1 US 2020062623 A1 WO 2016154531 A1	29-09-2016 13-10-2016 27-02-2020 29-09-2016
RU 2318864 C1	10-03-2008	KEINE	
US 2010193422 A1	05-08-2010	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102012024111 A1 [0004]
- CN 103160336 [0004]
- EP 1884555 A2 [0004]