**Ausschliessungspatent**Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 588Int.Cl.³**3(51) B 01 J 20/00****AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP B 01 J/ 221 870
31) 48,955(22) 16.06.80
(32) 15.06.79(44) 23.06.82
(33) US

71) siehe (73)
 72) KULPRATHIPANJA, SANTI;TH;
 73) UOP INC. DES PLAINES;US;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

54) VERFAHREN ZUR ABTRENNNUNG EINER KOMPONENTE AUS EINEM GEMISCH

57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung einer Komponente aus einem Gemisch, das eine waeßrige .oesung einer Mischung aus verschiedenen Komponenten enthaelt, unter Verwendung eines Adsorptionsmittels, bestehend aus kristallinem Aluminiumsilikat, fuer die abzutrennende Komponente. Ziel der Erfindung ist, das Verfahren derart zu verbessern, daß sich das Adsorptionsmittel in waeßriger Loesung nicht zersetzt und das Produkt nicht durch Silizium verunreinigt wird. Erfindungsgemaeß wird die waeßrige Loesung aus einer Mischung von Komponenten mit einem Adsorptionsmittel in Beruehrung gebracht,das ein kristallines Aluminosilikat enthaelt, das eine adsorptive Selektivitaet gegenueber der besagten Mischung aufweist, wodurch die Komponente von der Mischung selektivadsorbiert wird und danach die absorbierte Komponente zurueckgenommen wird, die Silikonkomponente des Adsorptionsmittels zur Aufloesung in der Loesung tendiert, was zum nichterwuenschten Zerfall des Adsorptionsmittels fuehrt, die Verbesserung, die einen Bindestoff im Adsorptionsmittel beinhaltet, das ein wasserdurchlaessiges organisches Polymer enthaelt, beispielsweise Zelluloseester oder ein Zellulosenitrat.

221 870 -1-

Berlin, den 14. 1. 1981

57 701 18

/221 870

Verfahren zur Abtrennung einer Komponente aus einem Gemisch

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Fachgebiet der adsorptiven Festbetttrennung. Insbesondere betrifft die Erfindung ein verbessertes Adsorptionsmittel, ein Verfahren zur Herstellung des Adsorptionsmittels und ein verbessertes Verfahren zur Abtrennung einer Komponente aus einem Gemisch, das eine wäßrige Lösung eines aus verschiedenen Komponenten bestehenden Gemisches ist, wobei bei dem Verfahren ein Adsorptionsmittel aus einem kristallinen Aluminosilikat verwendet wird, das selektiv eine Komponente aus dem Einsatzgemisch adsorbiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise angewandt für die Auftrennung einer Saccharidlösung, die eine Mischung aus Fructose und Glukose enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf dem Gebiet der Trennungen ist bekannt, daß bestimmte kristalline Aluminosilikate, die als Zeolithe bezeichnet werden, für die Abtrennung einer Komponente aus einer wäßrigen Lösung eines aus verschiedenen Bestandteilen bestehenden Gemisches verwendet werden können. Zum Beispiel werden aus kristallinem Aluminosilikat bestehende Adsorptionsmittel für das in der US-PS 4.014.711 beschriebene Verfahren zur Abtrennung von Fructose aus einem Gemisch von Zuckern in wäßriger Lösung, die Fructose und Glucose enthält, beschrieben.

Bekannt ist auch, daß kristalline Aluminosilikate oder Zeolithe bei Adsorptionsprozessen in Form von Agglomeraten mit hoher physikalischer Festigkeit und Abriebfestigkeit verwendet werden. Verfahren zur Bildung derartiger Agglomerate aus den kristallinen Pulvern umfassen den Zusatz eines anorganischen Bindemittels, im allgemeinen eines aus Siliziumdioxid und Aluminiumoxid bestehenden Tons, zu einem hochreinen Zeolithpulver in wäßriger Mischung. Das aus Ton und Zeolith hergestellte Gemisch wird zu zylinderförmigen Pellets stranggepreßt oder zu Perlen geformt, die anschließend zur Umwandlung des Tons in ein amorphes Bindemittel mit beträchtlicher mechanischer Festigkeit kalziniert werden. Als Bindemittel werden im allgemeinen kaolinartige Tone verwendet.

Von Zeolithkristall- und anorganischen Bindemittel-Agglomeraten ist seit langem bekannt, daß sie die Eigenschaft haben, sich durch den ständigen Kontakt mit Wasser allmählich zu zersetzen. Diese Zersetzung zeigte sich als Silizium oder Verunreinigung, das (die) in der in Kontakt mit dem Adsorptionsmittel stehenden Lösung vorhanden war. Eine solche Verunreinigung kann zeitweise so stark sein, daß die Lösung ein trübes Aussehen erhält.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Adsorptionsmittels, ein Verfahren zur Herstellung des Adsorptionsmittels und eine Verbesserung für einen wäßrigen Trennungsprozeß, wodurch die Zersetzung des Adsorptionsmittels und die Verunreinigung des Produktes durch Silizium auf ein Mindestmaß beschränkt werden.

221 870

57 701 18

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegen folgende Aufgaben zugrunde:

- (1) Die Verbesserung in einem Verfahren für die Abtrennung einer Komponente aus einem Einsatzgemisch aus verschiedenen Komponenten in wäßriger Lösung durch Zusammenbringen des Gemisches mit einem Adsorptionsmittel aus kristallinem Aluminosilikat, um die Auflösung des kristallinen Alumino-silikats und die Siliziumverunreinigung des Produktes auf ein Mindestmaß zu reduzieren; (2) die Entwicklung einer Adsorptionsmittelzusammensetzung, die sich für den Einsatz bei dem Verfahren gemäß der ersten Aufgabe eignet; und (3) eine Methode zur Herstellung eines derartigen Adsorptionsmittels.

Kurz zusammengefaßt betrifft die Erfindung in einer Ausführungsform ein verbessertes Verfahren für die Abtrennung einer Komponente aus einem Einsatzgemisch, das eine wäßrige Lösung eines Gemischs von Komponenten ist, durch Zusammenbringen der Lösung mit einem Adsorptionsmittel, das aus einem kristallinen Aluminosilikat, das eine adsorbierende Selektivität in bezug auf die Komponente aufweist, besteht. Die Komponente wird dabei selektiv aus dem Gemisch adsorbiert und anschließend zurückgewonnen. Der Siliziumbestandteil des Adsorptionsmittels neigt zur Auflösung in der Lösung, wodurch sich die unerwünschte Zersetzung des Adsorptionsmittels ergibt. Die Verbesserung des Verfahrens sieht das Einmischen eines Bindemittelmaterials in das aus einem wasserdurchlässigen organischen Polymer bestehende Adsorptionsmittel vor, das den Auflösungsgrad des Siliziumbestandteils und den Zersetzungsgrad des Adsorptionsmittels ganz erheblich vermindert.

In einer anderen Ausführungsform umfaßt die Erfindung ein Adsorptionsmittel aus einem kristallinen Aluminosilikat, das sich für den Einsatz in einem Trennprozeß für eine Komponente aus einem Einsatzgemisch, das aus einer wäßrigen Lösung eines Gemischs von Komponenten besteht, durch Zusammenbringen der Lösung mit dem Adsorptionsmittel eignet. Der Siliziumbestandteil des Adsorptionsmittels hat die Neigung, sich in der Lösung aufzulösen, wodurch sich die unerwünschte Zersetzung des kristallinen Aluminosilikats ergibt. Die Verbesserung hinsichtlich des Adsorptionsmittels besteht in der Einbeziehung eines aus einem wasserdurchlässigen organischen Polymer bestehenden Bindemittels in das Adsorptionsmittel, wobei durch diesen Zusatz der Lösungsgrad des Siliziumbestandteiles sowie der Zersetzungsgrad des Adsorptionsmittels wesentlich verringert werden.

In einer anderen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines aus einem kristallinen Aluminosilikat und einem wasserdurchlässigen organischen Polymerbindemittel bestehenden Adsorptionsmittels, das sich für den Einsatz in einem Verfahren zur Abtrennung einer Komponente aus einem Einsatzgemisch eignet, das aus einer wäßrigen Lösung eines Komponentengemisches besteht. Das Verfahren umfaßt: (a) Vermischen eines Pulvers von kristallinem Aluminosilikat, eines Pulvers des Bindemittels und eines flüssigen organischen Lösungsmittels zur Bildung eines formbaren Gemisches; (b) Formen des verformbaren Gemisches zu einzelnen Gebilden; (c) Entfernung des Lösungsmittels aus den Gebilden zur Gewinnung harter trockener Gebilde; und (d) Zerknacken der harten trockenen Gebilde zu Teilchen mit den vorgesehenen Größen.

Andere Aufgaben und Ausführungsformen der Erfindung betreffen Einzelheiten hinsichtlich der Einsatzgemische, Adsorptionsmittel, der Bindemittelstoffe, Lösungsmittel, Desorptionsmittelstoffe und der Arbeitsbedingungen, die insgesamt in den folgenden Erläuterungen der einzelnen Punkte der Erfindung beschrieben werden.

Zu Beginn empfiehlt sich, die Definitionen verschiedener Begriffe anzuführen, um die Arbeitsweise, Aufgaben und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zu erklären.

Unter einem Einsatzgemisch ist ein Gemisch zu verstehen, das eine oder mehrere Extraktkomponenten und eine oder mehrere Raffinatkomponenten, die durch das erfindungsgemäße Verfahren getrennt werden sollen, enthält. Die Bezeichnung "Einsatzstrom" kennzeichnet einen Strom eines Einsatzgemisches, der zu dem im Verfahren verwendeten Adsorptionsmittel läuft.

Mit "Extraktkomponente" wird eine Komponente bezeichnet, die von dem Adsorptionsmittel mit besserer Selektivität adsorbiert wird, während eine "Raffinatkomponente" eine Komponente ist, die weniger selektiv adsorbiert wird. Unter der Bezeichnung "Desorptionsmittelmateriale" soll ganz allgemein ein Stoff zu verstehen sein, der eine Extraktkomponente desorbieren kann. Der Begriff "Desorptionsmittelstrom" oder "Desorptionsmittelleinlaufstrom" kennzeichnet den Strom, in dem das Desorptionsmittelmateriale zu dem Adsorptionsmittel fließt. Der Begriff "Raffinatstrom" oder "Raffinatauslaufstrom" bezeichnet einen Strom, durch den eine Raffinatkomponente von dem Adsorptionsmittel entfernt wird. Die Zusammensetzung des Raffinatstromes kann von im wesentlichen 100 % Desorptionsmittelmateriale bis im wesentlichen 100 % Raffinatkomponenten variieren. Unter dem Begriff "Extraktstrom" oder "Extraktauslaufstrom" soll ein Strom zu verstehen sein, durch den ein durch ein Desorptionsmittelmateriale desorbiertes Extraktmateriale von dem Adsorptionsmittel entfernt wird. Die Zusammensetzung des Extraktstromes kann gleichfalls von im wesentlichen 100 % Desorptionsmittelmateriale bis im wesentlichen 100 % Extraktkomponenten variieren. Mindestens ein Anteil des Extraktstromes und vorzugsweise mindestens ein Teil des Raffinatstromes von dem Trennprozeß werden zu Trennvorrichtungen, normalerweise Fraktionierkolonnen oder Verdampfungsapparaten, geleitet, worin zumindest ein Teil des Desorptionsmittelmateriale zur Erzeugung eines Extraktproduktes und eines Raffinatproduktes abgetrennt wird. Die Bezeichnungen "Extraktprodukt" und "Raffinatprodukt" umfassen mit Hilfe des Prozesses erzeugte Produkte, die eine Extraktkomponente bzw. eine Raffinatkomponente in höheren Konzentrationen enthalten als in dem Extraktstrom und dem Raffinatstrom vorhanden waren.

Der Begriff "selektives Porenvolumen" des Adsorptionsmittels wird als das Volumen des Adsorptionsmittels definiert, das selektiv eine Extraktkomponente aus dem Einsatzgemisch adsorbiert. Unter dem Begriff "nicht-selektives Zwischenkornvolumen" des Adsorptionsmittels ist das Volumen des Adsorptionsmittels zu verstehen, das keine Extraktkomponente aus dem Einsatzgemisch selektiv zurückhält. Dieses Volumen umfaßt die Hohlräume des Adsorptionsmittels, die keine adsorbierenden Stellen enthalten, und die Einlagerungshohlräume zwischen den Adsorptionsmittelpartikeln. Das selektive Porenvolumen und das nicht-selektive Zwischenkornvolumen werden im allgemeinen in volumetrischen Größen angegeben und sind für die Bestimmung der richtigen Durchflußgeschwindigkeiten von Flüssigkeit erforderlich, die in eine Arbeitszone für den Ablauf wirksamer Vorgänge einer bestimmten Menge Adsorptionsmittel geleitet werden muß. Wenn Adsorptionsmittel in eine bei einer Ausführungsform des Prozesses angewandte Arbeitszone (wird anschließend definiert und beschrieben) "läuft", trägt ihr nicht-selektives Zwischenkornvolumen in Verbindung mit ihrem selektiven Porenvolumen keine Flüssigkeit in diese Zone. Das nicht-selektive Zwischenkornvolumen dient zur Bestimmung der Menge Flüssigkeit, die in einer Gegenstromrichtung zu dem Adsorptionsmittel in die gleiche Zone zur Verdrängung der in dem nicht-selektiven Zwischenkornvolumen vorhandenen Flüssigkeit fließen müßte. Wenn die Fließgeschwindigkeit der in eine Zone fließenden Flüssigkeit geringer ist als die Geschwindigkeit des nicht-selektiven Zwischenkornvolumens des in diese Zone gelangenden Adsorptionsmittelmateri als, dann erfolgt ein Nettomitreißen von Flüssigkeit in die Zone durch das Adsorptionsmittel. Da dieses Nettomitreißen eine in dem nicht-selektiven Zwischenkornvolumen des Adsorptionsmittels vorhandene Flüssigkeit ist, besteht es in den meisten Fällen aus weniger

selektiv mitgerissenen Einsatzkomponenten. Das selektive Porenvolumen eines Adsorptionsmittels kann unter bestimmten Umständen Teile von Raffinatmaterial aus der das Adsorptionsmittel umgebenden Flüssigkeit adsorbieren, da in gewissen Fällen eine Konkurrenz zwischen Extraktmaterial und Raffinatmaterial hinsichtlich adsorbierender Stellen innerhalb des selektiven Porenvolumens besteht. Wenn eine große Menge Raffinatmaterial im Verhältnis zu Extraktmaterial das Adsorptionsmittel umgibt, dann kann Raffinatmaterial so konkurrenzfähig sein, daß es durch das Adsorptionsmittel adsorbiert wird.

Die sogenannten "einfachen Zucker" werden als Monosaccharide klassifiziert und sind diejenigen Zucker, die nach der Hydrolyse nicht in kleinere einfachere Zucker zerfallen. Die Monosaccharide können weiterhin als Aldosen oder Ketosen eingestuft werden, und zwar je nach dem, ob es sich um Hydroxyaldehyde oder Hydroxyketone handelt, und je nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül. Am häufigsten und bekanntesten sind vermutlich die Hexosen. Übliche Ketohexosen sind Fructose (Levulose) und Sorbose; übliche Aldohexosen sind Glucose (Dextrose), Mannose und Galactose. Der Begriff "Oligosaccharide", wie er im Fachgebiet allgemein verstanden und hierin angewandt wird, bezeichnet einfache Polysaccharide, die eine bekannte Anzahl Monosaccharideinheiten enthalten. Ein Oligisaccharid, das bei der Hydrolyse in zwei Monosaccharideinheiten zerfällt, wird als Disaccharid bezeichnet, wofür Saccharose, Maltose und Lactose Beispiele sind. Diejenigen, die drei solcher Einheiten ergeben, sind die Trisaccharide, wofür Raffinose und Melezitose Beispiele sind. Di-, Tri- und Tetrasaccharide umfassen praktisch alle Oligosaccharide. Unter dem Begriff "Polysaccharid" sind Oligosaccharide zu verstehen, doch gewöhnlich bezieht er sich auf Kohlenwasserstoffe mit viel höherer relativer Molekül-

masse, und zwar auf diejenigen, die bei der Hydrolyse in eine große Anzahl von Monosaccharideinheiten zerfallen. Typische Polysaccharide sind Stärke, Glycogen, Cellulose und Pentosane.

Einsatzgemische, die für den erfindungsgemäßen Prozeß verwendet werden können, können beispielsweise wäßrige Lösungen von einer oder von mehreren Aldosen und einer oder mehreren Ketosen bzw. einem oder mehreren Monosacchariden und einem oder mehreren Oligosacchariden sein. Die Menge der Feststoffe in den Lösungen kann zwischen 0,5 Masse-% und 50 Masse-% oder darüber liegen, aber vorzugsweise wird sie 5 bis 35 Masse-% betragen. Stärkesirupe wie Stärkezuckersirup sind Beispiele von für den erfindungsgemäßen Prozeß geeigneten Einsatzgemischen. Derartige Sirupe werden durch partielle Hydrolyse von Stärke, allgemein in Gegenwart von Mineralsäuren oder Enzymen hergestellt. Auf diese Weise hergestellter Stärkezuckersirup wird im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 25 bis 75 Masse-% aufweisen mit einem Anteil von 90 bis 95 % Glucose und 5 bis 10 % Maltose und höheren Oligosacchariden. Ein Teil der Glucose dieses Stärkezuckersirups kann mit einem Isomerisierungsenzym isomerisiert werden, um einen Stärkezuckersirup mit hohem Fructosegehalt zu erzeugen, der praktisch 40 bis 45 % Fructose, 50 bis 55 % Glucose und 5 bis 10 % Oligosaccharide enthält, die gleichfalls für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können. Der pH-Wert der das Einsatzgemisch bildenden wäßrigen Lösung kann von 5,0 bis 8,0 betragen.

Die bei bisherigen adsorbierenden Trennprozessen eingesetzten Desorptionsmittelstoffe variieren je nach solchen Faktoren wie der Art des angewandten Verfahrens. Bei dem

Schwingbettsystem, bei dem die selektiv absorbierte Einsatzkomponente mit Hilfe eines Spülstromes von dem Adsorptionsmittel entfernt wird, ist die Wahl des Desorptionsmittels nicht so kritisch, und es kann ein Desorptionsmittelmaterial aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Methan oder Äthan oder anderen Gasen wie Stickstoff oder Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen oder reduzierten Drücken oder beiden zur wirksamen Abspülung der adsorbierten Einsatzkomponente von dem Adsorptionsmittel verwendet werden. Bei adsorbierenden Trennprozessen, die im allgemeinen kontinuierlich bei im wesentlichen konstanten Drücken und Temperaturen zur Gewährleistung der Flüssigphase betrieben werden, muß das Desorptionsmittelmaterial jedoch wohlüberlegt ausgewählt werden, damit es vielen Kriterien entspricht. Erstens sollte das Desorptionsmittelmaterial eine Extraktkomponente von dem Adsorptionsmittel bei vernünftigen Masendurchsatzraten verdrängen, ohne daß es selbst dabei so stark adsorbiert wird, daß es einer Extraktkomponente kaum möglich ist, das Desorptionsmittelmaterial in einem folgenden Adsorptionszyklus zu verdrängen. In bezug auf die Selektivität (die anschließend noch ausführlicher erläutert wird) wird bevorzugt, daß das Adsorptionsmittel gegenüber allen Extraktkomponenten in bezug auf eine Raffinatkomponente stärker selektiv wirkt als sie es bei dem Desorptionsmittelmaterial hinsichtlich einer Raffinatkomponente ist.

Zweitens müssen die Desorptionsmittelstoffe mit dem betreffenden Adsorptionsmittel und dem betreffenden Einsatzgemisch verträglich sein. Genauer ausgedrückt, sie dürfen die kritische Selektivität des Adsorptionsmittels für eine Extraktkomponente hinsichtlich einer Raffinatkomponente nicht reduzieren oder zerstören. Außerdem dürfen Desorptionsmittelstoffe nicht mit einer Extraktkomponente oder einer

Raffinatkomponente chemisch reagieren oder eine chemische Reaktion mit diesen Komponenten herbeiführen. Sowohl der Extraktstrom als auch der Raffinatstrom werden von dem Adsorptionsmittel vorzugsweise vermischt mit dem Desorptionsmittelmaterial entfernt, und jede chemische Reaktion, bei der ein Desorptionsmittelmaterial und eine Extraktkomponente oder eine Raffinatkomponente beteiligt sind, würde die Reinheit des Extraktproduktes oder des Raffinatproduktes oder beider vermindern. Da der Raffinatstrom und der Extraktstrom praktisch Desorptionsmittelstoffe enthalten, sollten die Desorptionsmittelstoffe außerdem Substanzen sein, die leicht von dem Einsatzgemisch, das in den Prozeß eingeleitet wird, abzutrennen sind. Ohne Verfahren zur Abtrennung wenigstens eines Teiles des Desorptionsmittelmaterials, der in dem Extraktstrom und dem Raffinatstrom vorhanden ist, würde die Konzentration einer Extraktkomponente in dem Extraktprodukt und die Konzentration einer Raffinatkomponente in dem Raffinatprodukt nicht sehr hoch sein, und auch das Desorptionsmittelmaterial würde nicht für die Wiederverwendung in dem Prozeß zur Verfügung stehen. Es ist beabsichtigt, daß zumindest ein Teil des Desorptionsmittelmaterials von dem Extrakt- und dem Raffinatstrom mit Hilfe der Destillation oder Verdampfung abgetrennt wird; es können jedoch auch andere Trennverfahren wie Umkehrosmose alleine oder in Verbindung mit der Destillation oder Verdampfung angewandt werden. Da es sich bei den Extrakt- und Raffinatprodukten um für den menschlichen Genuß vorgesehene Nahrungsmittel handelt, müssen die Desorptionsmittelstoffe gleichfalls nicht-toxisch sein. Schließlich sollten die Desorptionsmittelstoffe außerdem Stoffe sein, die leicht verfügbar sind und daher im Preis angemessen sind.

Es wurde gefunden, daß Wasser mit einem zwischen etwa 5,0 und etwa 8,0 liegenden pH-Wert diesen Kriterien entspricht

und für das erfindungsgemäße Verfahren ein geeignetes und bevorzugtes Desorptionsmittelmateriale darstellt. Der pH-Wert des Desorptionsmittelmateriale ist wichtig, da die Adsorption einer Komponente durch das Adsorptionsmittel, die Entfernung eines Raffinatstromes, die Desorption der Komponente von dem Adsorptionsmittel und die Entfernung eines Extraktstromes alle praktisch in Gegenwart des Desorptionsmittelmateriale vor sich gehen. Wenn das Desorptionsmittelmateriale zu sauer oder zu alkalisch ist, werden chemische Reaktionen der Komponenten gefördert und Reaktionsprodukte erzeugt, die die Ertragsreinheit entweder des Extrakt- oder des Raffinatproduktes oder beider verringern können.

Der pH-Wert des Wassers schwankt natürlich je nach der Wasserquelle und in Abhängigkeit von anderen Faktoren erheblich. Methoden zur Aufrechterhaltung und Regulierung eines vorgesehenen pH-Wertes des Wassers sind jedoch den Wasseraufbereitungsfachleuten allgemein bekannt. Derartige Methoden bestehen im allgemeinen in der Zugabe einer alkalischen Verbindung wie Natriumhydroxid oder einer sauren Verbindung wie Salzsäure zu dem Wasser, und zwar in Mengen, wie sie zur Erzielung und Aufrechterhaltung des angestrebten pH-Wertes erforderlich sind.

Nach dem bisherigen Stand der Technik ist bekannt, daß bestimmte Charakteristika der Adsorptionsmittel äußerst erwünscht, wenn nicht überhaupt absolut notwendig sind, um einen selektiven Adsorptionsprozeß erfolgreich durchführen zu können. Solche Charakteristika haben auch für den erfindungsgemäßen Prozeß die gleiche Bedeutung. Zu diesen Charakteristika gehören: die Adsorptionskapazität für ein bestimmtes Volumen einer Extraktkomponente pro Volumen Adsorptions-

mittel; die selektive Adsorption einer Extraktkomponente in bezug auf eine Raffinatkomponente und das Desorptionsmittelmaterial und ausreichend hohe Geschwindigkeiten bei der Adsorption und Desorption einer Extraktkomponente an und von dem Adsorptionsmittel. Die Fähigkeit des Adsorptionsmittels, ein bestimmtes Volumen einer Extraktkomponente adsorbieren zu können, ist selbstverständlich eine Notwendigkeit, ohne diese Fähigkeit ist das Adsorptionsmittel für eine adsorbierende Trennung wertlos. Außerdem ist das Adsorptionsmittel um so besser, je höher seine Adsorptionskapazität für eine Extraktkomponente ist. Durch eine gesteigerte Kapazität eines bestimmten Adsorptionsmittels ist es möglich, die Menge Adsorptionsmittel zu reduzieren, die zum Trennen einer Extraktkomponente, die in bekannter Konzentration in einer bestimmten Einsatzmenge des Einsatzgemisches vorhanden ist, erforderlich ist. Durch die Verringerung der für eine spezifische adsorptive Trennung erforderlichen Adsorptionsmittelmengen werden die Kosten des Trennungsprozesses gesenkt. Wichtig ist, daß die gute Anfangskapazität des Adsorptionsmittels während des eigentlichen Einsatzes in dem Trennungsprozeß über eine gewisse wirtschaftlich erstrebenswerte Lebensdauer erhalten bleibt. Das zweite wichtige Merkmal des Adsorptionsmittels ist die Fähigkeit zur Trennung von Komponenten des Einsatzgutes oder mit anderen Worten ausgedrückt, daß das Adsorptionsmittel eine adsorptive Selektivität (B) für eine Komponente im Verhältnis zu einer anderen Komponente besitzt. Die relative Selektivität läßt sich nicht nur für eine Einsatzkomponente im Verhältnis zu einer anderen angeben, sondern kann auch zwischen einer beliebigen Einsatzgemischkomponente und dem Desorptionsmittelmaterial angeführt werden. Die Selektivität (B), wie sie in der Patentschrift verstanden wird, wird als das Verhältnis der beiden Komponenten der adsorbierten Phase im Ver-

2 2 1870

gleich zum Verhältnis der gleichen beiden Komponenten in der unadsorbierten Phase bei Gleichgewichtsbedingungen definiert. Die relative Selektivität wird in der folgenden Gleichung 1 dargestellt:

Gleichung 1

$$\text{Selektivität} = (B) = \frac{(\text{Vol.-% C} / \text{Vol.-% D})}{(\text{Vol.-% C} / \text{Vol.-% D})} \quad \begin{matrix} A, \\ U \end{matrix}$$

wobei C und D die beiden Komponenten des Einsatzgutes, ausgedrückt in Volumenprozent, sind und die Indizes A und U die adsorbierte bzw. unadsorbierte Phase darstellen. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden bestimmt, als sich die Zusammensetzung des über ein Adsorptionsmittelbett laufenden Einsatzgutes nach dem Kontakt mit dem Adsorptionsmittelbett nicht mehr veränderte. Mit anderen Worten, es fand kein Nettoaustausch von Material zwischen der unadsorbierten und der adsorbierten Phase statt. Wenn sich die Selektivität zweier Komponenten 1,0 nähert, dann erfolgt keine vorzugsweise Adsorption einer Komponente durch das Adsorptionsmittel gegenüber der anderen; sie werden beide bis zu etwa dem gleichen Grade im Verhältnis zueinander adsorbiert (oder nicht adsorbiert). Wenn (B) kleiner oder größer als 1,0 wird, dann findet eine vorzugsweise Adsorption für eine Komponente im Verhältnis zur anderen durch das Adsorptionsmittel statt. Vergleicht man die Selektivität durch das Adsorptionsmittel einer Komponenten C gegenüber Komponente D, dann weist eine höhere Selektivität (B) als 1,0 auf eine vorzugsweise Adsorption von Komponente C in dem Adsorptionsmittel hin. Eine unter 1,0 liegende Selektivität (B) würde bedeuten, daß Komponente D vorzugsweise adsorbiert wird und eine unadsorbierte Phase, die reicher an Komponente C ist,

221870

15
- 54 -

27.11.81
57 701 18

und eine adsorbierte Phase, die reicher an D ist, zurückbleiben. Der Idealfall wäre, wenn das Desorptionsmittelmaterial eine Selektivität gleich 1 oder etwas weniger als 1 in bezug auf alle Extraktkomponenten hätte, so daß alle Extraktkomponenten als Klasse bei entsprechenden Durchsatzraten des Desorptionsmittelmaterials desorbiert werden können, und so daß die Extraktkomponenten Desorptionsmittelmaterial in einem nachfolgenden Adsorptionsschritt verdrängen können. Obwohl die Trennung einer Extraktkomponente von einer Raffinatkomponente theoretisch möglich ist, wenn die Selektivität des Adsorptionsmittels für die Extraktkomponente im Verhältnis zur

221 870

57 701 18

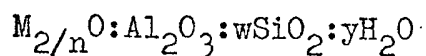
Raffinatkomponente größer als 1,0 ist, so bevorzugt man doch eine über 2,0 liegende Selektivität. Wie bei der relativen Flüchtigkeit gilt auch hier, je höher die Selektivität, umso leichter läßt sich die Trennung durchführen. Durch höhere Selektivitäten ist der Einsatz einer kleineren Adsorptionsmittelmenge möglich. Das dritte wichtige Merkmal ist die Austauschgeschwindigkeit der Extraktkomponente des Einsatzgemischmaterials, oder mit anderen Worten, die relative Desorptionsgeschwindigkeit der Extraktkomponente. Dieses Merkmal bezieht sich direkt auf die Menge Desorptionsmittelmateriale, die im Prozeß zur Rückgewinnung der Extraktkomponente von dem Adsorptionsmittel eingesetzt werden muß; höhere Austauschgeschwindigkeiten verringern die Menge des Desorptionsmittelmateriale, das zur Entfernung der Extraktkomponente gebraucht wird, und ermöglichen daher eine Senkung der Betriebskosten des Prozesses. Bei höheren Austauschgeschwindigkeiten braucht weniger Desorptionsmittelmateriale durch den Prozeß gepumpt und zur Wiederverwendung in dem Prozeß von dem Extraktstrom abgetrennt zu werden.

Zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Frage kommende Adsorptionsmittel umfassen spezifische kristalline Aluminosilikate oder Molekularsiebe. Besondere für die Erfindung vorgesehene kristalline Aluminosilikate enthalten kristalline Aluminosilikat-Käfigstrukturen, in denen die Aluminiumoxid- und Silizium^{di}oxid-Tetraeder in einem offenen dreidimensionalen Netzwerk eng verbunden sind und käfigartige Strukturen mit fensterartigen Poren mit einem freien Durchmesser von etwa 8 Å bilden. Die Tetraeder sind durch gemeinsame Sauerstoffatome vernetzt, wobei die Räume zwischen den Tetraedern vor der partiellen oder totalen Dehydratisierung dieses Zeoliths von Wassermolekülen besetzt sind. Die Dehydratisierung des Zeoliths führt zur Bildung von Kristallen, die mit Zellen mit

Moleküldimensionen verflochten sind, und deswegen werden die kristallinen Aluminosilikate oft als "Molekularsiebe" bezeichnet, vor allem dann, wenn die Trennung, die sie herbeiführen, wesentlich von Unterschieden in den Größen der Einsatzmoleküle abhängig ist, so zum Beispiel, wenn kleinere normale Paraffinmoleküle von größeren Isoparaffinmolekülen durch Anwendung eines bestimmten Molekularsiebes getrennt werden.

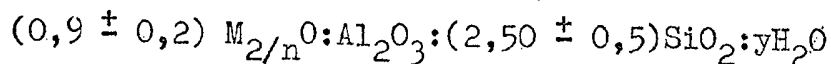
In hydratisierter Form umfassen die für den erfindungsgemäßen Prozeß eingesetzten kristallinen Aluminosilikate diejenigen Zeolithe, die durch die folgende Formel 1 dargestellt werden:

Formel 1



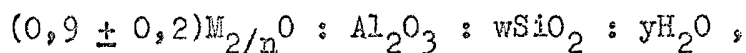
worin "M" ein Kation ist, das die Elektrovalenz der aluminium-zentrierten Tetraeder ausgleicht und das im allgemeinen als eine austauschbare Kationenstelle bezeichnet wird, "n" die Valenz des Kations darstellt, "w" die Mole SiO_2 darstellt und "y" die Mole Wasser darstellt. Das verallgemeinerte Kation "M" kann einwertig, zweiwertig oder dreiwertig sein oder Gemische davon. Nach dem bisherigen Stand der Technik wurde allgemein davon ausgegangen, daß X- und Y-Zeolithe enthaltende Adsorptionsmittel für bestimmte adsorbierende Trennungsprozesse verwendet werden können. Diese Zeolithe werden in den US-PS 2.882.244 und 3.120.007, die hier unter Bezugnahme einbezogen werden, beschrieben und definiert. Der X-Zeolith in der hydratisierten oder teilweise hydratisierten Form kann hinsichtlich der Mol Oxide wie in der unten stehenden Formel 2 dargestellt werden:

Formel 2



worin "M" mindestens ein Kation mit einer nicht über 3 liegenden Valenz darstellt, "n" die Valenz von "M" bezeichnet und "y" ein Wert bis 9 in Abhängigkeit von der Identität von "M" und dem Hydratisierungsgrad des Kristalls ist. Wie aus Formel 2 hervorgeht, beträgt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von X-Zeolith $2,5 \pm 0,5$. Das Kation "M" kann eines oder mehrere aus einer Reihe von Kationen darstellen, zum Beispiel ein Wasserstoffkation, ein Alkalimetallkation oder ein Erdalkalimetallkation oder andere ausgewählte Kationen, und es wird allgemein als eine austauschbare Kationenstelle bezeichnet. Da der X-Zeolith zuerst hergestellt wird, ist das Kation "M" vorwiegend Natrium, d.h., das Hauptkation an den austauschbaren Kationenstellen ist Natrium, und daher wird der Zeolith als ein Natrium-X-Zeolith bezeichnet. Je nach der Reinheit der für die Herstellung des Zeoliths verwendeten Reaktionsmittel können andere als die oben genannten Kationen vorhanden sein, allerdings als Verunreinigungen. Der Y-Zeolith in der hydratisierten oder teilweise hydratisierten Form kann ähnlich hinsichtlich der Mole Oxide wie in Formel 3 dargestellt werden

Formel 3



worin "M" mindestens ein Kation mit einer Valenz von höchstens 3 ist, "n" die Wertigkeit von "M" darstellt, "w" ein über etwa 3 bis etwa 6 liegender Wert ist und "y" ein Wert bis zu 9 je nach der Identität von "M" und dem Hydratisierungsgrad des Kristalls ist. Das Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ für Y-Zeolithen kann daher zwischen etwa 3 und etwa 6 liegen. Wie beim X-Zeolith kann das Kation "M" eines oder mehrere aus einer Reihe von Kationen sein, aber da der

Y-Zeolith zuerst hergestellt wird, ist das Kation "M" gleichfalls gewöhnlich vorwiegend Natrium. Daher wird ein Y-Zeolith, der vorwiegend Natriumkationen an den austauschbaren Kationenstellen enthält, als ein Natrium-Y-Zeolith bezeichnet.

Kationen, die austauschbare Kationenstellen in dem Zeolith einnehmen, können durch andere Kationen mit Hilfe von Ionenaustauschermethoden, die dem auf dem Gebiet der kristallinen Alumosilikate arbeitenden Fachmann gut bekannt sind, ausgetauscht werden. Solche Methoden werden im allgemeinen so ausgeführt, daß der Zeolith oder ein den Zeolith enthaltendes Adsorptionsmittelmateriel mit einer wäßrigen Lösung des löslichen Salzes des Kations oder der Kationen, das (die) man am Zeolith unterbringen möchte, in Kontakt gebracht wird. Nachdem der Austausch in dem vorgesehenen Umfang stattgefunden hat, werden die Siebe aus der wäßrigen Lösung entfernt, gewaschen und bis auf einen vorgesehenen Wassergehalt getrocknet. Durch derartige Methoden können die Natriumkationen und alle Nicht-Natriumkationen, die austauschbare Stellen in Form von Verunreinigungen in einem Natrium-X- oder Natrium-Y-Zeolith besetzen können, teilweise oder fast vollständig durch andere Kationen ersetzt werden. Es wird bevorzugt, daß der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zeolith Kationen an austauschbaren Kationenstellen enthält, die aus der die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

Normalerweise enthalten bisher bekannte und für Trennprozesse verwendete Adsorptionsmittel Zeolithkristalle und amorphes Material. Der Zeolith wird im allgemeinen in dem Adsorptionsmittel in Mengen zwischen etwa 75 Masse-% und

2 2 1870

- ²⁰~~27a~~ -

27.11.81

57 701 18

etwa 98 Masse-% auf der Basis der an flüchtiger Substanz freien Zusammensetzung vorhanden sein. Von flüchtiger Substanz freie Zusammensetzungen werden im allgemeinen bestimmt, nachdem das Adsorptionsmittel zur Austreibung aller flüchtigen Substanz bei 900 °C kalziniert worden ist. Bei dem Rest des Adsorptionsmittels wird es sich im allgemeinen um ein amorphes anorganisches Material wie Siliziumdioxid oder Gemische von Silizium-

dioxid und Aluminiumoxid oder Verbindungen wie Tone handeln, wobei dieses Material innig mit den kleinen Partikeln des Zeolithmaterials vermischt vorhanden sein wird. Dieses amorphe Material kann ein Nebenprodukt des Zeolith-Herstellungsprozesses sein (zum Beispiel durch unbeabsichtigte unvollständige Reinigung des jeweiligen Zeoliths während seiner Herstellung) oder es kann zu relativ reinem Zeolith zugesetzt worden sein, aber in beiden Fällen ist seine übliche Aufgabe die eines Bindemittels, das die Bildung oder Agglomerierung der harten, kristallinen Teilchen des Zeoliths unterstützen soll. Normalerweise wird das Adsorptionsmittel in Form von Partikeln vorliegen, zum Beispiel als Extrudate, Aggregate, Tabletten, Makrokügelchen der Granulate mit einem vorgesehenen Teilchengrößenbereich. Das typische Adsorptionsmittel wird einen Teilchengrößenbereich mit einer Maschenweite von etwa 16 bis 40 (US-Standard-Maschenweite) aufweisen. Beispiele für in bisherigen Adsorptionsmitteln eingesetzte Zeolithe, entweder in der ursprünglichen Form oder nach Kationenaustausch, sind "Molecular Sieves 13X" (Molekularsiebe 13X) und "SK-40". Das zuerst genannte Material enthält natürlich X-Zeolith, während das letztere Y-Zeolith enthält. Es ist bekannt, daß X- oder Y-Zeolithen den Selektivitätsanforderungen und anderen notwendigen, oben erläuterten Anforderungen entsprechen und daher für den Einsatz in Trennprozessen geeignet sind.

Im Gegensatz zu bisher im Fachgebiet bekannten Adsorptionsmitteln ist in das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel ein Bindemittelmaterial in Form eines wasserdurchlässigen organischen Polymers eingemischt. Damit das organische Polymer in Form eines trockenen Feststoffes wasserdurchlässig ist, weist es in seiner gesamten Masse kleine Hohlräume und Kanäle auf, die das Eindringen einer wäßrigen Lösung in das Polymer und somit die Berührung mit den

durch das Polymer gebundenen Zeolithteilchen ermöglichen. Es wurde festgestellt, daß Cellulosenitrat und/oder Celluloseester wie Celluloseacetat sich besonders für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel eignen. Die bevorzugte Konzentration des organischen Polymers in dem Adsorptionsmittel liegt zwischen etwa 3,0 und etwa 50,0 Masse%.

Wie einige der bisherigen, oben genannten Adsorptionsmittel liegt auch das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel in Form von Partikeln mit einer Teilchengröße im Bereich der Maschenweite 16 bis 80 (US-Standard-Maschenweite) vor. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Adsorptionsmitteln erfordern die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel jedoch keine Kalzinierung, und was am wichtigsten ist, wird mit ihnen eine erheblich reduzierte Zersetzung und Verunreinigung des Produktstromes durch Silizium bei der Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren erreicht. Durch die verringerte Zersetzung wird die unerwünschte Erhöhung des Druckabfalls in der mit dem Adsorptionsmittel gefüllten Kolonne auf ein Minimum reduziert, im Gegensatz zu dem unvermeidlichen hohen Anstieg, der bei den bisher bekannten Adsorptionsmitteln auftritt.

Das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel wird hergestellt, indem pulverisiertes kristallines Aluminosilikat, pulverisiertes wasserlösliches organisches Polymerbindemittel und ein flüssiges organisches Lösungsmittel zur Bildung eines verformbaren Gemischs miteinander vermischt, das Gemisch zu einzelnen Gebilden geformt wird, das Lösungsmittel aus den Gebilden entfernt und die Gebilde zu Teilchen mit der vorgesehenen Größe zerkleinert werden. Das Formen des formbaren Gemischs erfolgt vorzugsweise durch Strangpressen. Das Aluminosilikat- und Bindemittelpulver können zuerst miteinander vermischt werden und

dann das Lösungsmittel dem Pulvergemisch zugegeben werden, oder das Bindemittelpulver kann zunächst in dem Lösungsmittel gelöst und das Aluminosilikatpulver dann zu der Lösung zugegeben werden. Bevorzugte flüssige organische Lösungsmittel sind p-Dioxan, Methyläthylketon, Aceton, Chloroform, Benzylalkohol, Äthylacetat und Xyclohexanon, von denen jedes mit Formamid vermischt werden kann. Das Lösungsmittel wird aus den Gebilden entweder durch Auswaschen mit Wasser, worauf Trocknen bei einer nicht über etwa 100 °C liegenden Temperatur folgt, oder einfach durch Trocknen bei dieser Temperatur entfernt. Die Gebilde werden zu Teilchen zerbrochen, die eine so günstige Größe haben, daß die Partikel durch ein Sieb Nr. 16 hindurchgehen und auf einem Sieb Nr. 80 zurückgehalten werden. Alle Feinteile, die beim Zerkleinern der Teilchen entstehen und nicht auf einem Sieb Nr. 80 zurückgehalten werden, können dem Gemisch aus Aluminosilikat, Lösungsmittel und Bindemittel zugesetzt werden. Die Teilchen können weiter behandelt werden, um den Ionenaustausch zwischen Kationen an austauschbaren Kationenstellen am kristallinen Aluminosilikat in den Teilchen und Kationen, die vorzugsweise aus der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle umfassenden Gruppe ausgewählt wurden, herbeizuführen.

Es wurde gefunden, daß durch einfaches Beschichten eines durch Ton gebundenen Adsorptionsmittels mit einem organischen Polymer nicht das erfindungsgemäße verbesserte Adsorptionsmittel entsteht. Die vorteilhaften Wirkungen des erfindungsgemäßen Adsorptionsmittels sind nur zu realisieren, wenn das organische Polymer in das Adsorptionsmittel anstelle des herkömmlichen anorganischen Bindemittels eingemischt wird.

Das Adsorptionsmittel kann in Form eines dichten kompakten Festbettes verwendet werden, das abwechselnd mit dem Einsatzgemisch und den Desorptionsmittelstoffen in Berührung

gebracht wird. Bei der einfachsten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Adsorptionsmittel in Form eines einzelnen statischen Bettes verwendet, und in diesem Fall erfolgt der Prozeß nur halb-kontinuierlich. Bei einer anderen Ausführungsform kann eine Gruppe von zwei oder mehr statischen Betten als Festbett in Verbindung mit entsprechenden Absperrvorrichtungen eingesetzt werden, so daß das Einsatzgemisch durch ein oder mehrere Adsorptionsmittelbetten geleitet wird, während die Desorptionsmittelstoffe durch ein oder mehrere andere Betten in der Gruppe geführt werden können. Das Strömen des Einsatzgemisches und der Desorptionsmittelstoffe kann durch das Desorptionsmittel entweder nach oben oder nach unten verlaufen. Jede herkömmliche Apparatur, die beim Zusammenbringen von Flüssigkeit und Feststoff im Festbett benutzt wird, kann herangezogen werden.

Gegenstrom-Bewegtbett- oder simulierte Bewegtbett-Gegenstrom-Strömungssysteme weisen jedoch eine viel größere Trennkapazität als feste Adsorptionsmittelbettsysteme auf und werden daher für den erfindungsgemäßen Trennprozeß bevorzugt. In den Bewegtbett- oder simulierten Bewegtbettprozessen laufen die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge kontinuierlich ab, so daß die kontinuierliche Produktion eines Extrakt- und eines Raffinatstromes und die fortgesetzte Verwendung von Einsatz- und Desorptionsmittelströmen erfolgen können. Bei einer bevorzugten Ausführungsform dieses Prozesses wird das System herangezogen, das im Fachgebiet als simuliertes Bewegtbett-Gegenstromsystem bekannt ist. Die Arbeitsprinzipien und der Arbeitsablauf eines solchen Strömungssystems werden in der US-PS 2 985 589 beschrieben, die hier unter Bezugnahme einbezogen ist. Bei

einem solchen System wird die Aufwärtsbewegung von in der Kammer befindlichem Adsorptionsmittel durch die progressive Bewegung von zahlreichen Flüssigkeitszugangspunkten in einer Adsorptionsmittelkammer nach unten simuliert. Nur vier der Zugangsleitungen sind gleichzeitig aktiv; die Einsatzguteinlaufstrom-, Desorptionsmitteleinlaufstrom-, Raffinatauslaufstrom- und Extraktauslaufzugangsleitungen. Gleichlaufend mit dieser simulierten Aufwärtsbewegung des festen Adsorptionsmittels erfolgt die Bewegung der Flüssigkeit, die das Zwischenkornvolumen des gepackten Adsorptionsmittelbettes einnimmt. Damit der Gegenstromkontakt aufrechterhalten bleibt, kann ein Flüssigkeitsstrom, der in der Adsorptionsmittelkammer nach unten fließt, mit Hilfe einer Pumpe geschaffen werden. Da sich ein aktiver Flüssigkeitszugangspunkt durch einen Zyklus bewegt, d.h. von der Oberseite der Kammer zum Boden, bewegt sich die Kammerkreislaufpumpe durch verschiedene Zonen, die unterschiedliche Durchsatzraten erforderlich machen. Zur Einstellung und Regulierung dieser Durchsatzraten kann ein programmierter Strömungsregler vorgesehen werden.

Die aktiven Flüssigkeitszugangspunkte teilen die Adsorptionsmittelkammer wirksam in einzelne Zonen, von denen jede eine andere Funktion hatte. Bei der vorliegenden Ausführungsform des erfindungsgemäßen Prozesses müssen im allgemeinen drei getrennte Funktionszonen vorhanden sein, damit der Prozeß ablaufen kann, wenn auch in einigen Fällen wahlweise eine vierte Zone angewandt werden kann.

Die Adsorptionszone, Zone 1, wird durch das Adsorptionsmittel gebildet, das zwischen dem Einsatzguteinlaufstrom und dem Raffinatauslaufstrom liegt. In dieser Zone kommt das

Einsatzgut mit dem Adsorptionsmittel in Berührung, es wird eine Extraktkomponente adsorbiert und ein Raffinatstrom abgezogen. Da die allgemeine Strömung durch Zone 1 von dem Einsatzgutstrom, der in die Zone gelangt, zu dem Raffinatstrom, der aus der Zone herausfließt, erfolgt, wird die Strömung in dieser Zone als nach unten fließend angesehen, wenn sie vom Einsatzguteinlauf- zu dem Raffinatauslaufstrom vor sich geht.

Unmittelbar stromaufwärts in bezug auf den Flüssigkeitsstrom in Zone 1 befindet sich die Reinigungszone, Zone 2. Die Reinigungszone wird durch das Adsorptionsmittel zwischen dem Extraktauslaufstrom und dem Einsatzguteinlaufstrom gebildet. Die hauptsächlich in Zone 2 stattfindenden Vorgänge sind die Verdrängung von jeglichem Raffinatmaterial, das durch die Wanderung von Adsorptionsmittel in diese Zone in Zone 2 getragen wurde, aus dem nicht-selektiven Zwischenkornvolumen des Adsorptionsmittels und die Desorption von allem Raffinatmaterial, das innerhalb des selektiven Porenvolumens des Adsorptionsmittels adsorbiert wurde oder das auf den Oberflächen der Adsorptionsmittelpartikel adsorbiert wurde. Die Reinigung erfolgt dadurch, daß ein Teil des Zone 3 verlassenden Extraktstrommaterials an der stromaufgelegenen Grenze der Zone 2 in Zone 2 geleitet wird, und zwar der Extraktauslaufstrom, um eine Verdrängung des Raffinatmaterials herbeizuführen. Das Fließen von Material in Zone 2 erfolgt in Stromabwärts-Richtung von dem Extraktauslaufstrom zum Einsatzguteinlaufstrom.

Unmittelbar stromaufwärts von Zone 2 im Verhältnis zu der in Zone 2 fließenden Flüssigkeit befindet sich die Desorptionszone oder Zone 3. Die Desorptionszone wird durch das

zwischen dem Desorptionsmitteleinlauf- und dem Extrakt-
laufstrom befindliche Adsorptionsmittel gebildet. Die Auf-
gabe der Desorptionszone besteht darin, einem Desorptions-
mittelmateriale, das in diese Zone gelangt, die Möglichkeit
zu schaffen, die Extraktkomponente, die auf dem Adsorptions-
mittel während eines vorausgehenden Kontaktes mit dem Ein-
satzgut in Zone 1 in einem früheren Ablaufzyklus adsorbiert
wurde, zu verdrängen. Die Strömung der Flüssigkeit in Zone 3
erfolgt im wesentlichen in der gleichen Richtung wie in den
Zonen 1 und 2.

In einigen Fällen kann eine wahlweise Pufferzone 4 vorhanden
sein. Wenn sie vorgesehen wird, befindet sich diese Zone,
die durch das Adsorptionsmittel zwischen dem Raffinataus-
laufstrom und dem Desorptionsmitteleinlaufstrom gebildet
wird, unmittelbar stromaufwärts in bezug auf den zu Zone 3
gehenden Flüssigkeitsstrom. Zone 4 hätte die Aufgabe, die
bei dem Desorptionsschritt eingesetzte Menge des Desorptions-
mittels zu erhalten, da ein Teil des aus Zone 1 entfernten
Raffinatstromes in Zone 4 geleitet werden kann, um in dieser
Zone vorhandenes Desorptionsmittelmateriale aus dieser Zone
heraus in die Desorptionszone zu verdrängen. Zone 4 wird
ausreichend Adsorptionsmittel enthalten, so daß das in dem
aus Zone 1 und in Zone 4 fließende Raffinatstrom vorhandene
Raffinatmateriale daran gehindert wird, in Zone 3 zu fließen
und dabei den aus Zone 3 entfernten Extraktstrom zu verun-
reinigen. In den Fällen, in denen die vierte Zone nicht
angewandt wird, muß der aus Zone 1 zu Zone 4 fließende Raf-
finatstrom sorgfältig überwacht werden, damit der direkt
von Zone 1 zu Zone 3 fließende Strom gestoppt werden kann,
wenn eine erhebliche Menge Raffinatmateriale in dem von
Zone 1 zu Zone 3 gehenden Raffinatstrom vorhanden ist, so
daß der Extraktlaufstrom nicht verunreinigt wird.

Eine zyklische Fortbewegung des Einlauf- und Auslaufstromes durch das Festbett des Adsorptionsmittels kann dadurch erzielt werden, daß ein Verteilerrohrsystem eingesetzt wird, in dem die Ventile in dem Verteiler aufeinanderfolgende betätigt werden, um die Wanderung des Einlauf- und Auslaufstromes herbeizuführen, wodurch ein Fließen von Flüssigkeit im Gegenstrom in bezug auf das feste Adsorptionsmittel ermöglicht wird. Bei einer anderen Arbeitsweise, die zum Gegenstromfließen von festem Adsorptionsmittel im Verhältnis zur Flüssigkeit führt, wird ein rotierendes Tellerventil eingesetzt, bei dem die Einlauf- und Auslaufströme mit dem Ventil verbunden sind und die Leitungen durch die die Einsatzgut-einlauf-, Extraktauslauf-, Desorptionsmitteleinlauf- und Raffinatauslaufströme gehen, in der gleichen Richtung durch das Adsorptionsmittelbett verlaufen. Sowohl die Anordnung des Verteilers als auch des Tellerventils sind im Fachgebiet bekannt. Tellerventile, die für diesen Arbeitsgang eingesetzt werden können, sind speziell in den US-PS 3 040 777 und 3 422 848 zu finden. In den beiden genannten Patentschriften wird ein rotierendes Verbindungsventil beschrieben, in dem die entsprechende Vorwärtsbewegung der verschiedenen Einlauf- und Auslaufströme von festen Quellen ohne Schwierigkeiten erfolgen kann.

In vielen Fällen wird eine Arbeitszone eine viel größere Menge Adsorptionsmittel enthalten als einige andere Arbeitszonen. Beispielsweise kann bei einigen Arbeitsvorgängen die Pufferzone eine geringfügige Menge Adsorptionsmittel im Verhältnis zu dem Adsorptionsmittel enthalten, das für die Adsorptions- und Reinigungszone gebraucht wird. Man wird auch feststellen, daß in Fällen, in denen Desorptionsmittel verwendet wird, das leicht Extraktmaterial von dem Adsorptionsmittel adsorbieren kann, eine relativ kleine Menge

Adsorptionsmittel in einer Desorptionszone im Vergleich zu dem in der Pufferzone oder der Adsorptionszone oder der Reinigungszone oder in ihnen allen gebraucht wird. Da das Adsorptionsmittel nicht nur in einer einzigen Kolonne vorhanden sein muß, liegt die Anwendung mehrerer Kammern oder einer Gruppe von Kolonnen im Rahmen der Erfindung.

Die Einlauf- und Auslaufströme müssen nicht alle gleichzeitig zur Anwendung kommen, und tatsächlich können in vielen Fällen einige der Ströme abgeschaltet werden, während andere einen Einlauf oder Auslauf von Material darstellen. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Prozesses eingesetzte Apparatur kann ebenfalls eine Reihe einzelner Betten umfassen, die durch Verbindungsleitungen verbunden sind, auf denen Einlauf- oder Auslaufhähne untergebracht sind, zu denen die verschiedenen Einlauf- oder Auslaufströme geführt und abwechselnd und periodisch zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Betriebes umgeschaltet werden können. In einigen Fällen können die Verbindungsleitungen mit Umschaltähnen verbunden sein, die bei normalem Arbeitsablauf nicht als Rohrleitung dienen, durch die Material in den Prozeß oder aus diesem herausfließen kann.

Es ist vorgesehen, daß zumindest ein Teil des Extraktauslaufstromes in eine Trenneinrichtung geführt wird, in der zumindest ein Teil des Desorptionsmittelmaterials zur Erzeugung eines Extraktproduktes abgetrennt werden kann, das eine geringere Konzentration an Desorptionsmittelmateriale aufweist. Vorzugsweise wird, ist aber für die Durchführung des Verfahrens nicht erforderlich, wenigstens ein Teil des Raffinatauslaufstromes ebenfalls zu einer Trenneinrichtung geführt, in der mindestens ein Teil des Desorptionsmittel-

27.11.81
57 701 18

22 1870

materials zur Erzeugung eines Desorptionsmittelstromes, der in dem Prozeß wieder verwendet werden kann, und eines Raffinatproduktes, das Desorptionsmittelmateriale in geringerer Konzentration enthält, abgetrennt werden kann. Die Trenneinrichtung wird praktisch eine Fraktionierkolonne oder ein Verdampfer sein, deren Ausführungsform und Arbeitsweise auf dem Gebiet der Trennung allgemein bekannt sind.

Es wird auf die US-PS 2 985 589 von D. B. Broughton und einen Artikel mit dem Titel "Continuous Adsorptive Processing - A New Separation Technique" (Kontinuierliche Adsorptionsdurchführung - Eine neue Trenntechnik) von D. B. Broughton, vorgelegt auf der 34. Jahrestagung der Society of Chemical Engineers, in Tokio, Japan, am 2. April 1969, zur weiteren Erläuterung des Fließschemas im simulierten Bewegtbett-Gegenstromprozeß verwiesen.

Zur Prüfung verschiedener Adsorptionsmittel mit einem bestimmten Einsatzgemisch und einem Desorptionsmittelmateriale wird eine dynamische Testapparatur zur Messung der Adsorptionsmittelcharakteristika hinsichtlich der Adsorptionskapazität, der Selektivität und der Austauschgeschwindigkeit verwendet. Die Apparatur besteht aus einer Adsorptionsmittelkammer mit einem Volumen von annähernd 70 cm³ und mit an gegenüberliegenden Enden der Kammer befindlichen Einlauf- und Auslaufabschnitten. Die Kammer befindet sich innerhalb einer Temperaturregeleinrichtung, und außerdem wird eine Druckregeleinrichtung verwendet, um die Kammer bei einem konstanten, festgelegten Druck betreiben zu können. Quantitative und qualitative Analysengeräte wie Refraktometer, Polarimeter und Chromatographen können mit der Auslaufleitung der Kammer verbunden werden und für den quantitativen

Nachweis oder zur qualitativen Bestimmung einer oder mehrerer Komponenten in dem die Adsorptionsmittelkammer verlassenden Auslaufstrom herangezogen werden. Eine Impulsprüfung, die mit Hilfe dieser Apparatur und nach dem folgenden allgemeinen Verfahren durchgeführt wurde, wird zur Bestimmung von Selektivitäten und anderen Daten für verschiedene Adsorptionsmittelsysteme durchgeführt. Das Adsorptionsmittel wird bis zum Gleichgewicht mit einem bestimmten Desorptionsmittelmateriale gefüllt, indem das Desorptionsmittelmateriale durch die Adsorptionsmittelkammer geleitet wird. Zu einem passenden Zeitpunkt wird ein Impuls von Einsatzgut, das bekannte Mengen eines Tracers und einer bestimmten Ketose oder Aldose oder beider, in dem Desorptionsmittel verdünnt, enthält, mehrere Minuten lang injiziert. Der Desorptionsmittelstrom wird fortgeführt, und der Tracer und die Ketose und Aldose werden wie bei der Fest-Flüssig-Chromatographie eluiert. Der Ablaufstrom kann bei Betrieb analysiert werden, oder es können andererseits Ablaufstromproben periodisch gesammelt und später getrennt mit Hilfe von Analysengeräte analysiert und Spuren der Hüllkurven entsprechender Komponentenpeaks entwickelt werden.

Aus den von einem Testadsorptionsmittel ermittelten Informationen kann die Leistungsfähigkeit in bezug auf Zwischenkornvolumen, Retentionsvolumen für eine Extrakt- oder Raffinatkomponente, Selektivität für eine Komponente im Verhältnis zu einer anderen, die Desorptionsgeschwindigkeit einer Extraktkomponente durch das Desorptionsmittel und das Ausmaß der Verunreinigung des Extrakt- und Raffinatstromes durch Siliziumdioxid abgeleitet werden. Das Retentionsvolumen einer Extrakt- oder Raffinatkomponente kann durch den Abstand zwischen dem Zentrum der Peakhüllkurve einer Extrakt- oder Raffinatkomponente und der Peakhüllkurve der

22 1870

- 32
- 29 -

27.11.81
57 701 18

Tracerkomponente oder einem anderen bekannten Bezugspunkt charakterisiert werden. Es wird als das Volumen Desorptionsmittel in Kubikzentimetern angegeben, das während dieses Zeitintervalls, dargestellt durch den Abstand zwischen der Peakhüllkurve, gepumpt wird.

Die Selektivität (B) einer Extraktkomponente in bezug auf eine Raffinatkomponente kann durch das Verhältnis des Abstandes zwischen dem Zentrum der Peakhüllkurve der Extraktkomponente und der Tracerpeakhüllkurve (oder einem anderen Bezugspunkt) zum entsprechenden Abstand zwischen dem Zentrum der Peakhüllkurve der Raffinatkomponente und der Tracerpeakhüllkurve charakterisiert werden. Die Austauschgeschwindigkeit einer Extraktkomponente mit dem Desorptionsmittel läßt sich im allgemeinen durch die Breite der Peakhüllkurven bei halber Intensität kennzeichnen. Je schmaler die Peakbreite, um so höher die Desorptionsgeschwindigkeit.

Zur weiteren Beurteilung geeigneter Adsorptionsmittelsysteme und zur Überführung dieser Art Daten in einen praktischen Trennprozeß ist die tatsächliche Prüfung des besten Systems in einem kontinuierlichen Gegenstrom-Bewegtbett- oder simulierten Bewegtbett-Flüssigkeit-Feststoff-Kontaktgerät erforderlich. Die allgemeinen Arbeitsprinzipien eines solchen Gerätes entsprechen den oben beschriebenen. Eine spezifische Laborausführung einer auf diesen Prinzipien beruhenden Apparatur wird in der US-PS 3 706 812 von de Rosset u. a. beschrieben. Die Einrichtung besteht aus mehreren Adsorptionsmittelbetten mit zahlreichen Zugangsleitungen, die mit Verteilern in den Betten verbunden sind und an einem rotierenden Verteilerventil enden. Bei einer bestimmten Ventilstellung werden Einsatzgut und Desorptionsmittel durch zwei

der Leitungen eingeführt, und die Raffinat- und Extraktströme werden durch zwei weitere abgezogen. Alle übrigen Zu- gangslleitungen sind inaktiv, und wenn die Stellung des Verteilerventils um einen Index weiterrückt, werden alle aktiven Positionen um ein Bett weitergerückt. Dadurch wird eine Bedingung simuliert, bei der sich das Adsorptionsmittel physikalisch in einer Gegenstromrichtung zum Flüssigkeitsstrom bewegt. Weitere Einzelheiten über das oben erwähnte Adsorptionsmitteltestgerät und die Adsorptionsmittelbeurteilungstechniken sind in dem Artikel "Separation of C₈ Aromatics by Adsorption " (Trennung von C₈-Aromaten durch Adsorption) von A. J. de Rosset, R. W. Neuzil, D. J. Korous und D. H. Rosback, vorgelegt bei der American Chemical Society, Los Angeles, California, vom 28. März bis 2. April 1971, zu finden.

221 870

57 701 18

Wenn auch Arbeitsgänge mit Flüssig- und Dampfphase bei vielen Adsorptionstrennprozessen möglich sind, so wird für den erfindungsgemäßen Prozeß das Flüssigphasenverfahren erforderlich, und zwar wegen der niedrigeren Temperaturanforderungen und wegen der höheren Ausbeuten an Extraktprodukt, die bei Flüssigphasenbetrieb im Vergleich zu den bei Dampfphasenbetrieb gewonnenen erzielt werden können. Die Adsorptionsbedingungen werden einen Temperaturbereich von etwa 20 °C bis etwa 200 °C umfassen, wobei etwa 20 °C bis etwa 100 °C die bevorzugteren Temperaturen sind, und einen Druckbereich von etwa Luftdruck bis etwa 35 at (500 psig), wobei von etwa Luftdruck bis 17,5 at (250 psig) zur Gewährleistung der Flüssigphase bevorzugt werden. Die Desorptionsbedingungen umfassen den gleichen Bereich von Temperaturen und Drücken wie die Adsorptionsbedingungen.

Die Größe der Anlagen, für die das erfindungsgemäße Verfahren angewandt werden kann, kann etwa zwischen der Pilotanlagengröße (siehe beispielsweise die US-PS 3.706.812) und dem großtechnischen Bereich variieren und kann für Durchsatzraten von nur einigen Kubikzentimetern pro Stunde bis zu einigen Tausend Kubikmetern pro Stunde ausgelegt sein.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und sollen den Geltungsbereich und Inhalt der angefügten Ansprüche nicht unnötig einschränken.

Beispiel I

Mit diesem Beispiel soll die Herstellungsmethode der er-

221 870

57 701 18

findungsgemäßen Adsorptionsmittel erläutert werden. Es wurden fünf verschiedene Adsorptionsmittelproben jeweils nach folgenden Schritten hergestellt:

- 1) Zeolithpulver, Typ Na-Y, wurde mit einem organischen Polymer, das aus Celluloseacetatpulver bei vier Proben oder aus Celluloseacetat und Cellulosenitrat für eine

22 1870

Probe bestand, gemischt.

- 2) Dem Pulvergemisch wurde langsam und unter Pulverisieren ein organisches Lösungsmittel zur Gewinnung eines extrudierbaren Gemisches zugesetzt.
- 3) Das extrudierbare Gemisch wurde zu einem Extrudat stranggepreßt.
- 4) Das Extrudat wurde bei 65 °C getrocknet.
- 5) Das getrocknete Extrudat wurde granuliert und gesiebt, so daß Teilchen in der Größe zwischen Siebfeinheit 30 und 60 gewonnen wurden.
- 6) Die Kationen, die austauschbare Kationenstellen in dem in den Teilchen enthaltenen Zeolith besetzten, wurden mit Calciumionen ionengetauscht, indem die Teilchen mit einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid zusammengebracht, die Teilchen mit frischem entionisiertem Wasser und Luft gewaschen und die Teilchen bei Raumtemperatur getrocknet wurden.

Die folgende Tabelle 1 gibt Einzelheiten hinsichtlich von Stoffen und deren Mengen für die Herstellung der oben genannten fünf Adsorptionsmittel an.

Tabelle 1

Nr.	Na-Y-Zeolith, (g)	Organisches Polymer, (g) (Celluloseacetat, außer wie angegeben)	Lösungsmittel (ml)	Formamid (ml)
1	207,65	75	450 (Aceton)	80
2	124,6	45	280 "	0
3	124,6	(25 g Celluloseacetat 25 g Cellulosenitrat)	280 "	20
4	124,6	81	300 "	20
5	124,6	26,47	200 "	20

2 2 1870

Beispiel II

In diesem Beispiel sollen die Ergebnisse von Prüfungen mit jedem Adsorptionsmittel, die wie in Beispiel I oben beschrieben hergestellt worden waren, wiedergegeben werden, wozu die oben beschriebene dynamische Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit jedes Adsorptionsmittels hinsichtlich der Adsorptionstrennung der einzelnen Komponenten einer aus einem Gemisch von Komponenten bestehenden wäßrigen Lösung verwendet wurde. Zu Vergleichszwecken mit den obigen fünf erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln wurden gleichfalls ein herkömmliches Zeolithadsorptionsmittel mit 20 % gebundenem Ton und Calciumaustausch und das gleiche herkömmliche Adsorptionsmittel mit Celluloseacetat beschichtet geprüft.

Die übliche Impulstestapparatur und das Verfahren wurden oben beschrieben. In diesem Fall wurde jedoch kein mitlaufender GC-Analysator zur Überwachung des Ablaufstromes verwendet. Statt dessen wurde der Ablaufstrom in einem automatischen Probensammler gesammelt, und später wurde jede Probe in einen Hochdruck-Flüssigchromatographen (HPLC) zur Analyse injiziert. Jede Probe wurde zwei Minuten lang gesammelt, und im Gegensatz zur fast sofort mit einem mitlaufenden GLC ermittelten Komponentenkonzentration stellte jede Probe einen Durchschnitt der Komponentenkonzentration über einen Zeitraum von zwei Minuten dar.

Die Adsorptionsmitteltestkolonne bestand aus einem rostfreien Stahlrohr mit einer Länge von 127 cm und einem Innendurchmesser von 8,4 mm. Dadurch ergab sich ein Adsorptionsmitteltestbett von 70 cm³. Das Einsatzgut bestand aus 5 Masse-% Glucose, Fructose und Saccharose und 20 Vol.-% D₂O

(Deuteriumoxid) in entionisiertem Wasser. Als Desorptionsmittel diente entionisiertes Wasser mit einem pH-Nennwert von 7,0.

Das Desorptionsmittel lief kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min. Einsatzgut und Desorptionsmittel wurden unter Kapillarströmungsregelung gepumpt. Zu einem passenden Zeitpunkt wurde das Desorptionsmittel abgeschaltet, und das Einsatzgut, das gleichfalls mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min lief, wurde 10 Minuten lang zur Erzeugung eines 10-ml-"Impulses" gepumpt. Unmittelbar nach Beendigung des Einsatzgutimpulses wurde der Desorptionsmittelstrom wieder hergestellt und mit der Sammlung von Proben begonnen. Die Zwei-Minuten-Proben wurden über einen Zeitraum von 90 Minuten für eine Gesamtmenge von 45 Proben gesammelt.

Die Ablaufstromfraktionen wurden dann nacheinander in den HPLC zur Analyse injiziert. Aus der Analyse dieser Fraktionen wurde ein Chromatogramm der Trennung der Einsatzgutkomponenten, die in dem Einsatzgutimpuls vorhanden waren, angefertigt. Dazu wurde die Peakhöhe jeder Komponente über dem Volumen des Ablaufstromes aufgetragen, vertreten durch die Fraktion, von der die Messungen gemacht wurden. Durch Verbinden der jeweiligen Peakhöhen jeder Komponente wurden Peakhüllkurven der Komponenten gewonnen. Das Kombinationsdiagramm stellte ein Chromatogramm von Komponentenpeaks dar, das aus einer analytischen GC oder LC mit schlechtem Auflösungsvermögen gewonnen worden war.

Die Saccharose, bei der es sich um ein Disaccharid handelt, kann offensichtlich nicht in die kleineren selektiven Poren des Adsorptionsmittels eindringen, in die die Monosaccharide Glucose und Fructose eindringen können. Somit stellte das

gemessene Retentionsvolumen der Saccharose von Zentrum ihrer Peakhüllkurve bis zu dem Punkt, an dem der Einsatzgutimpuls injiziert wurde, ein Maß für das Zwischenkornvolumen des Bettes dar. Das Zentrum der Saccharose-Peakhüllkurve diente auch als Nullpunkt zur Messung des Nettoretentionsvolumens von Glucose, Fructose und D_2O . Das Verhältnis dieser Nettoretentionsvolumina war ein Maß für die Selektivität (B) des Adsorptionsmittels für die stärker adsorbierte Komponente (größeres Nettoretentionsvolumen) in bezug auf die Komponente, die weniger stark adsorbiert worden war (kleineres Nettoretentionsvolumen).

Durch die Verwendung von D_2O (Deuteriumoxid) bei diesem Test war es möglich, die Selektivität zwischen Desorptionsmittel, Wasser und der stärker adsorbierten Komponente oder dem stärker adsorbierten Extrakt, wobei es sich um Fructose handelte, zu messen. Das ideale Desorptionsmittel für den Sorbex-Prozeß ist eines, das durch das Adsorptionsmittel nur etwas weniger stark als die Extraktkomponente und viel stärker als die am stärksten adsorbierte Komponente, die in das Raffinat abgegeben wird, adsorbiert wird. Im allgemeinen ist eine Selektivität von 1,1 bis 1,4 für die Extraktkomponente in bezug auf das Desorptionsmittel ideal. Die Ergebnisse dieser Impulstests sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten. Die Bezugswerte der fünf Adsorptionsmittel sind die gleichen wie für die entsprechenden Adsorptionsmittel von Beispiel 1.

Tabelle 2

- 35 -

221872

Herkömmlich (20 % Tonbinde-mittel)	Herkömmlich beschichtet mit 10 % Cellulose-acetat	Adsorptions-mittel Nr. 5 (17,5 % Cellulose-acetat)	Adsorptions-mittel Nr. 1 (26,5 % Cellulose-acetat)	Adsorptions-mittel Nr. 2 (26,5 % Cellulose-acetat)	Adsorptions-mittel Nr. 3 (14,3 % Celluloseacetat, Cellulose-14,3 % Cellulosenitrat)	Adsorptions-mittel Nr. 4 (39,4 % Celluloseacetat)
------------------------------------	---	--	--	--	---	---

Halbe Breite (ml)

Fructose	14	16,4	13,4	11,8	14	13,4	13,2
Glucose	12	13,6	12,0	12,8	16,2	15,6	11,6
Saccharose	12,6	14,6	12,8	14	15,6	16	12,4
D ₂ O	10	5,4	8,9	6	10,8	10,4	9,2

Retentionsvolumen (ml)

Fructose	13,2	13,2	10,30	10	11	9,6	7,2
Glucose	2,4	2,4	2,07	1,8	2,4	2	1
Saccharose	0	0	0	0	0	0	0
D ₂ O	12,8	7,8	11,7	11,6	13,4	9,2	9,8

B

Fructose/ Glucose	5,5	5,5	4,96	5,5	4,6	4,8	7,2
Fructose/ D ₂ O	1,03	1,14	0,88	0,86	0,82	1,04	0,73

Aus den Angaben von Tabelle 2 wird deutlich, daß die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel hinsichtlich der Adsorption von Komponenten aus einem wäßrigen System nicht wesentlich von dem herkömmlichen, mit Ton gebundenen Adsorptionsmittel oder dem herkömmlichen, mit Celluloseacetat beschichteten Adsorptionsmittel abweicht.

Beispiel III

In diesem Beispiel sollen die Ergebnisse von Tests hinsichtlich des Siliziumdioxidverlustes von erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln und herkömmlichen, mit Ton gebundenen Adsorptionsmitteln beim Zusammenbringen mit einem wäßrigen Strom dargelegt werden. Die Prüfapparatur bestand aus Einrichtungen zum Pumpen, Dosieren und Aufrechterhalten einer spezifischen Temperatur eines wäßrigen Stromes; einer ersten und zweiten Kolonne mit einem Fassungsvermögen von je 20 cm³, in die das zu testende Adsorptionsmittel eingefüllt wurde; und einem ersten und zweiten Filter. Das Fließen des wäßrigen Stromes erfolgte von den Pump-, Dosier- und Temperaturregeleinrichtungen durch die erste Kolonne, dann durch das erste Filter, anschließend durch die zweite Kolonne und schließlich durch das zweite Filter. Probenhähne ermöglichten die Probenahme des wäßrigen Stromes an unmittelbar hinter jedem Filter liegenden Stellen, wobei die Proben des ersten Hahnes als "Ablauf aus Kolonne Nr. 1" und die Proben aus dem zweiten Hahn als "Ablauf aus Kolonne Nr. 2" bezeichnet wurden. Aufgabe zweier Füllkörperkolonnen war es, eine Bestimmung zu ermöglichen, ob eine Gleichgewichtskonzentration von Silizium in dem wäßrigen Strom beim Durchfluß durch die erste Kolonne erreicht wird oder ob ein solches Gleichgewicht nicht erreicht wird und die Siliziumkonzentration daher weiter während des Durchflusses durch die zweite Kolonne zunehmen würde.

22 1870

42
- 37 -27.11.81
57 701 18

Es wurden Testdurchläufe mit der oben erläuterten Apparatur durchgeführt. Für den ersten Versuch wurden die Kolonnen mit dem herkömmlichen, in Beispiel II beschriebenen, mit Ton gebundenen Adsorptionsmittel gefüllt, während die Kolonne beim zweiten Versuch mit einem erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel aus einem Faujasit mit einem Celluloseacetatbindemittel gefüllt war. Jeder Testdurchlauf wurde über einen längeren Zeitraum hin durchgeführt, in dem Proben der wäßrigen Ströme periodisch von beiden Probenhähnen entnommen und hinsichtlich der Siliziumkonzentration analysiert wurden. Die kumulative Menge Ablauf aus der Apparatur wurde jedes Mal, wenn Proben entnommen wurden, gemessen und als "Total Raff." notiert. Die Filter wurden bei jeder Verstopfung durch feingeweilte Substanz ausgewechselt. Die folgenden Tabellen 3 und 4 enthalten Angaben, die aus dem ersten bzw. zweiten Versuch ermittelt wurden.

Tabelle 3

Be- triebs- stunden	Ablauf von Kol. Nr. 1 (ppm Si)	Ablauf von Kol. Nr. 2 (ppm Si)	Total Raff. (Liter)	LHSV auf 20 cm ³ - Kol. ba- sierend	Anmerkungen
18	-	12,7	7,1	20	Adsorptions- mittel-Tempe- ratur 68 °C während des ganzen Ver- suchs
42	-	12,7	16,6	20	
66	8,2	11,3	26,1	20	
90	7,5	11,3	35,6	20	
114	6,6	10,8	45,1	20	
138	-	11,3	54,6	20	Filter 1 und 2 gewechselt, auf 2,5 re- duziert
162	6,1	10,3	64,1	20	
186	14,6	18,6	66,7	2,5	
210	15,0	18,3	67,9	2,5	
234	13,2	16,9	69,1	2,5	

221870

43
~~43~~ -27.11.81
57 701 18Fortsetzung Tabelle 3

258	12,7	16,0	70,3	2,5	
282	11,8	15,5	71,6	2,5	
306	12,0	14,8	72,6	2,5	
330	12,0	14,8	73,7	2,5	
354	-	16,0	74,8	2,5	
378	-	16,0	75,9	2,5	
402	12,7	15,7	77,0	2,5	
426	12,5	15,0	78,3	2,5	Filter 1 gewechselt, auf 1,25 reduzierte LHSV
450	13,6	15,5	79,0	1,25	
474	13,6	16,5	79,7	1,25	
498	13,6	16,4	80,3	1,25	
570	13,4	16,5	82,1	1,25	
594	13,6	16,5	82,7	1,25	Adsorptionsmittel-Masseverlust von Kol. Nr. 1 = 2,4 g und von Kol. Nr. 2 = 1,0 g.

Tabelle 4

Be- triebs- stunden	Ablauf von Kol. Nr. 1 (ppm Si)	Ablauf von Kol. Nr. 2 (ppm Si)	Total Raff. (Liter)	LHSV auf 20 cm ³ - Kol. ba- sierend	Anmerkungen
18	3,8	7,1	7,1	20	Adsorptionsmittel-Temperatur beim gesamten Versuch 68 °C
42	3,3	6,1	16,6	20	
66	4,2	6,1	26,1	20	
90	5,2	5,4	35,6	20	Filter 2 gewechselt
114	3,3	3,8	45,1	20	
138	3,5	4,7	54,6	20	
162	5,6	4,8	64,1	20	
186	7,5	9,8	66,7	2,5	
210	12,7	10,1	67,9	2,5	
234	11,8	10,3	69,1	2,5	
258	8,5	8,9	70,3	2,5	
282	5,9	8,9	71,6	2,5	
306	6,1	9,4	72,6	2,5	
330	6,6	9,4	73,7	2,5	

22 1870

- 39 -

27.11.81

57 701 18

Fortsetzung Tabelle 4

354	5,6	9,4	74,8	2,5
378	5,6	10,3	75,9	2,5
402	-	9,9	77,0	2,5
426	5,6	8,5	78,3	2,5
450	7,3	9,9	79,0	1,25
474	7,5	9,9	79,7	1,25
498	7,5	9,4	80,3	1,25
570	7,1	9,2	82,5	1,25
594	7,1	8,9	83,1	1,25

Masseverlust
des Adsorp-
tionsmittels
von Kol. Nr. 1 =
0,61 g, von
Kol. Nr. 2 =
0,36 g.

Aus einem Vergleich der Angaben in den vorstehenden Tabellen 3 und 4 wird deutlich, daß aus dem erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel weniger Silizium durch einen wäßrigen Strom entfernt wurde als aus einem herkömmlichen Adsorptionsmittel. Von den beiden Adsorptionsmitteln ergibt das erfindungsgemäße eine viel geringere Siliziumkonzentration in dem wäßrigen Strom, und es führt zu einer viel geringeren, anhand von Masseverlust gemessenen Auflösung. Außerdem wird, wenn die Häufigkeit des Filterwechsels beim ersten und zweiten Durchlauf verglichen wird, deutlich, daß weniger feinverteilte Substanz durch das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel in einem wäßrigen Strom verloren geht.

Beispiel IV

In diesem Beispiel sollen Angaben vorgelegt werden, die einen Vergleich zwischen den entsprechend Beispiel I hergestellten Adsorptionsmitteln, einem herkömmlichen Adsorptionsmittel mit Tonbindemittel und dem gleichen herkömmlichen Adsorptionsmittel mit Celluloseacetatbeschichtung darstellen, wobei die Prüfung in einer der in Beispiel II

beschriebenen ähnlichen Apparatur zur Bestimmung der Siliziummenge, die durch jedes solche Adsorptionsmittel einem wäßrigen Strom zugeführt wurde, erfolgte. Es wurde nur eine mit Adsorptionsmittel gefüllte Kolonne verwendet. Der wäßrige Strom wurde durch die Adsorptionskolonne der Apparatur mit einer Temperatur von 60 °C und einer Stundenraumgeschwindigkeit der Flüssigkeit (LHSV) von 1,0 geleitet. Die Siliziumkonzentration des wäßrigen Stromes hinter der Kolonne wurde für jedes getestete Adsorptionsmittel zweimal gemessen, einmal 10 Stunden nach Beginn des anwendbaren Tests und einmal nach 74 Stunden.

Tabelle 5

	Herkömmlich (ppm Si)	Herkömmlich, mit 10 % Cellulose- acetat be- schichtet (ppm Si)	Nr. 5	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	4
					(ppm Si)		
Nach							
10 Stunden	30	30	12	14	16	13	15
74 Stunden	15-20	18	-	8	10	9	9

Aus den Werten von Tabelle 5 wird nicht nur klar, daß das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel viel weniger Siliziumdioxid an den wäßrigen Strom als das herkömmliche, mit Ton gebundene Adsorptionsmittel abgibt, sondern daß auch einfaches Beschichten des herkömmlichen Adsorptionsmittels mit dem organischen Polymer anstelle der Verwendung des organischen Polymers als das Bindematerial anstatt von Ton, wie es die Erfindung sagt, keine Verringerung des Siliziumdioxidverlustes zustande bringt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Trennung einer Komponente von einer Zuführungsmischung, die eine wäßrige Lösung einer Mischung aus Komponenten enthält, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösung mit einem Adsorptionsmittel in Berührung kommt, das ein kristallines Aluminosilikat enthält, das eine adsorptive Selektivität gegenüber der besagten Mischung aufweist, wodurch die Komponente von der Mischung selektiv adsorbiert wird und danach die adsorbierte Komponente zurückgewonnen wird, die Silikonkomponente des Adsorptionsmittels zur Auflösung in der Lösung tendiert, was zum nichterwünschten Zerfall des Adsorptionsmittels führt, die Verbesserung, die einen Bindestoff im Adsorptionsmittel beinhaltet, das ein wasserdurchlässiges organisches Polymer enthält, dessen Einbau im wesentlichen das Ausmaß des Zerfalles des Silikonbestandteiles und des Zerfalles des Adsorptionsmittels verringert.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das organische wasserdurchlässige Polymer einen Zelluloseester oder ein Zellulosenitrat enthält.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das kristalline Aluminosilikat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus X-Zeolithen und Y-Zeolithen besteht.

4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Aluminosilikat Kationen an austauschbaren kationischen Stellen enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Alkalimetallen und Alkali-erdmetallen besteht.

5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zuführungsmischung eine wäßrige Sacharidlösung enthält.

221 870

47
~~42~~

57 701 18

6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Sacharide eine Mischung aus Fruktose und Glukose enthalten.
7. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die adsorbierte Komponente mit einem Desorptionsmittel, das Wasser enthält, zurückgewonnen wird.
8. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung zwischen ca. 5,0 und 8,0 beträgt.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil des organischen Polymers im besagten Adsorptionsmittel zwischen ca. 3,0 und 50,0 Gew.% liegt.
10. Adsorptionsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß es ein kristallines Aluminosilikat enthält, das für die Verwendung in einem Verfahren zur Trennung einer Komponente von einer Zuführmischung geeignet ist, die eine wäßrige Lösung aus einer Komponentenmischung enthält, indem die Lösung mit dem Adsorptionsmittel in Berührung kommt, der Silikonbestandteil des Adsorptionsmittels dazu tendiert, sich in der Lösung aufzulösen, was zum nichterwünschten Zerfall des kristallinen Aluminosilikats führt, die Verbesserung, die einen Bindestoff im Adsorptionsmittel beinhaltet ein wasserdurchlässiges organisches Polymer enthält, dessen Einbau im wesentlichen das Ausmaß des Zerfalles des Silikonbestandes und des Zerfalles des Adsorptionsmittels verringert.
11. Adsorptionsmittel nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das wasserlösliche organische Polymer einen Zellulose-ester oder ein Zellulosenitrat enthält.

2 2 1870

57 701 18

- 48 -

12. Adsorptionsmittel nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das kristalline Aluminosilikat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus X-Zeolithen und Y-Zeolithen besteht.
13. Adsorptionsmittel nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß das kristalline Aluminosilikat Kationen an austauschbaren kationischen Stellen enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen besteht.