



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 775 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 20/16

B 01 J 20/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 01 J / 328 715 0

(22) 19.05.89

(44) 14.11.91

- (71) Chemieanlagenbau GmbH Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3–5, O - 7240 Grimma, DE
- (72) Einicke, Wolf-Dietrich, Dr. rer. nat.; Messow, Ulf, Dr. sc. nat.; Schöllner, Rolf, Prof. Dr. sc. nat.; Voigtberger, Klaus, Dipl.-Chem.; Tschritter, Hartmut, Dipl.-Chem.; Herzog, Günther, Dr. rer. nat.; Börner, Kerstin; Hippe, Doris; Siegel, Hans, Dr. sc. nat.; Bressel, Horst, DE
- (73) Chemieanlagenbau GmbH Leipzig – Grimma, O - 7240 Grimma; Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, O - 7010 Leipzig; Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, O - 6514 Bad Köstritz, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von geformten hochsilicatischen Adsorbentien

(55) Trennen; Anreicherung; organische Wasserinhaltsstoffe; Ethanol; hochsilicatische Adsorbentien; Durchsatz; Lösungsmittel; Bindemittel; Cellulosederivat; Formgebung; Vertropfung; Gegenstromtrocknung; Adsorptionskapazität; Hydrophobie; Selektivität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung geformter hochsilicatischer Adsorbentien. Das Verfahren zur Herstellung geformter hochsilicatischer Adsorbentien bezieht sich auf das Abtrennen organischer Inhaltsstoffe aus wäßrigen Lösungen mittels hydrophober Adsorbentien. Um einen hohen Durchsatz zu gewährleisten, werden diese zu druck- und abriebfesten Teilchen geformt. Dazu werden Cellulosederivate als Bindemittel aufgelöst, hochsilicatische Adsorbentien mit dem gleichen Lösungsmittel gesättigt, beide Komponenten vermengt und durch eine Lochplatte gepreßt, worauf das Lösungsmittel durch Vertropfung oder Gegenstromtrocknung entfernt wird. Hydrophobie, Selektivität und Adsorptionskapazität werden dabei nicht beeinträchtigt. Bei der Abtrennung von Ethanol ist eine Anreicherung auf 80 bis 90% in einem Verfahrensschritt möglich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung geformter hochsilicatischer Adsorbentien mit einem Formungshilfsmittel für die Trennung organischer Inhaltsstoffe aus wäßrigen Lösungen und Gasen, **dadurch gekennzeichnet**,
 - daß ein Cellulosederivat in einem niedrigsiedenden bzw. wasserlöslichen Lösungsmittel aufgelöst wird,
 - daß das hochsilicatische Adsorbens mit demselben Lösungsmittel gesättigt wird,
 - daß dieses Adsorbens mit dem aufgelösten Cellulosederivat in einem Masseverhältnis von 50 bis 90 Teilen Adsorbens zu 10 bis 50 Teilen Cellulosederivat vermengt wird,
 - daß das Gemenge in bekannter Weise durch eine Lochplatte gepreßt wird und
 - daß den entsprechenden Tropfen das Lösungsmittel durch Temperaturerhöhung bzw. durch Überführen in die wäßrige Phase wieder entzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Adsorbens Pentasile, dealuminierte und dekationisierte Zeolithe oder Metallsilicate eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbens und das gelöste Cellulosederivat im Masseverhältnis von 10 bis 19 Teilen Cellulosederivat zu 81 bis 90 Teilen Adsorbens vermengt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbens und das gelöste Cellulosederivat im Masseverhältnis von 20 bis 50 Teilen Cellulosederivat und 50 bis 80 Teilen Adsorbens vermengt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein niedrigsiedendes Lösungsmittel verwendet wird und das durch die Lochplatte gepreßte Produkt in einem Trockner im Gegenstrom mit Heißgas von 160 bis 230°C getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel am Kopf des Trockners kondensiert und zurückgewonnen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein wasserlösliches Lösungsmittel verwendet wird und daß das durch die Lochplatte gepreßte Gemenge in Wasser vertropft wird, aus dem es zurückgewonnen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung geformter hochsilicatischer Adsorbentien für die chemische Technik zum Trennen organischer Inhaltsstoffe aus wäßrigen Lösungen oder Gasen mittels hydrophober Adsorbentien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Hochsilicatische Adsorbentien haben neben den Anwendungen in der Katalyse auch das Interesse an einem Einsatz zu adsorptiven Zwecken geweckt. Dabei kann neben dem klassischen Molekularsiebeffekt auch die Hydrophobie dieser Adsorbentien genutzt werden, um Stoffgemische auf adsorptivem Wege zu trennen. Es ist bekannt, daß sich die hochsilicatischen Adsorbentien zur Abtrennung von organischen Inhaltsstoffen aus wäßrigen Lösungen eignen (US-PS 4612 405, US-PS 4277 635). Doch die üblicherweise in Pulverform anfallenden Adsorbentien sind so für eine Anwendung in der Technik nicht geeignet. Es ist erforderlich, diese Pulver in eine geformte Gestalt (Kugeln, Stränge, Zylinder u. ä.) zu bringen, die dann in Festbetten für die Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten gepackt werden können. Dies geschieht bei einem Großteil der zeolithischen Adsorbentien mit dem Bindemittel Ton. Die Nutzung von Ton für die Formgebung von hochsilicatischen Adsorbentien verbietet sich aber, da die gewünschte Eigenschaft „siliciumreich“ bei einer Verformung mit aluminiumhaltigen Bindemitteln verlorengeht.

Es ist bekannt, daß sich die siliciumreichen Adsorbentien für katalytische Einsatzzwecke mit Aluminiumhydroxid vertropfen lassen (US-PS 4486 618). Nach Calcinierung entstehen Kugeln mit einem Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 30% Masseanteil. Es konnte gezeigt werden, daß beim Calcinieren Aluminium aus dem Bindemittel herausgelöst wird. Dieses kann in das siliciumreiche Adsorbens migrieren und dort in das Gitter eingebaut werden. Durch den Gittereinbau wird das Verhältnis zwischen Silicium und Aluminium drastisch geändert. Da der Aluminiumgehalt eines hochsilicatischen Adsorbens streng mit der Wasseradsorption und damit auch mit der Hydrophobie korreliert, wird bei einer Erniedrigung des Si/Al-Verhältnisses durch Einbau von Aluminium in das Adsorbensgitter die Hydrophobie herabgesetzt und damit die Selektivität verringert.

Es ist weiterhin bekannt, daß Siliciumdioxid als Bindemittel für hochsilicatische Adsorbentien zum Einsatz kommt (US-PS 4522 761). Die Kugeln können hergestellt werden, indem das Adsorbens mit organischen Siliciumverbindungen vertropft wird. Doch auch dieses Bindemittel kann die Forderung nach dem Erhalt der hydrophoben Eigenschaften des hochsilicatischen Adsorbens nicht erfüllen, da an der Oberfläche des SiO₂ erhebliche Wassermengen adsorbiert werden können und damit die Hydrophobie des Gesamtsystems herabgesetzt wird.

Es wurden auch aluminiumfreie Schichtsilicate als Bindemittel für hochsilicatische Adsorbentien vorgeschlagen (DD-PS 227 616). Der Abrieb derartiger Formlinge wird mit 4,5% Masseanteil angegeben, so daß die Gefahr der Verstopfung des Festbettadsorbens besteht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung geformter hydrophober Adsorbentien, die sich durch eine steuerbare Dichte und damit durch eine universelle Einsetzbarkeit auszeichnen, wobei ein hoher Durchsatz des Mediums und dabei eine hohe Anreicherung aus dem Medium mit minimalem Materialeinsatz garantiert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, aus hochsilicatischen Adsorbentien mit einem Verformungshilfsmittel druckfeste und auch in Wasser abriebfeste Formlinge herzustellen und dabei Hydrophobie und Adsorptionskapazität zu erhalten. Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, indem erfindungsgemäß ein Cellulosederivat in einem niedrigsiedenden bzw. wasserlöslichen Lösungsmittel aufgelöst wird, das hochsilicatische Adsorbens mit dem gleichen Lösungsmittel gesättigt und dann mit dem gelösten Bindemittel in einem Masseverhältnis von 50 bis 90 Teilen Adsorbens zu 50 bis 10 Teilen Cellulosederivat vermischt, das Gemenge in bekannter Weise durch eine Lochplatte gepreßt und den entsprechenden Tropfen des Lösungsmittels durch Temperaturerhöhung bzw. Überführen in die wäßrige Phase wieder entzogen wird.

Als Adsorbens sind Pentasile, dealuminierte und dekationisierte Zeolithe sowie Metallsilicate geeignet. Als zweckmäßige Mischungsverhältnisse für die Herstellung schwimmender bzw. sinkender Adsorbensformlinge haben sich 50 bis 80 % Masseanteil Adsorbens zu 50 bis 20 % Masseanteil Cellulosederivat bzw. 81 bis 90 % Masseanteil Adsorbens zu 19 bis 10 % Masseanteil Cellulosederivat erwiesen. Das Austreiben des Lösungsmittels aus den Formlingen erfolgt vorteilhafterweise durch Trocknen mit Heißgas von 160 bis 230°C im Gegenstrom, wobei das Lösungsmittel am Kopf des Trockners kondensiert und zurückgewonnen werden kann, oder bei Verwendung eines wasserlöslichen Lösungsmittels und Vertropfens in Wasser, aus dem es zurückgewonnen werden kann.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich folgendermaßen:

Cellulosederivate lassen sich in einer Reihe von Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Dimethylformamid, Aceton, Essigsäure und Kombinationen aus diesen auflösen. Beim Austreiben des Lösungsmittels im Gegenstromverfahren mit Heißluft eignen sich besonders die niedrigsiedenden Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Aceton. Durch Einbettung hochsilicatischer Adsorbentien in diese Cellulosederivatmatrix entstehen Formlinge, die über eine hohe Druck- und Abriebfestigkeit, auch in Wasser, verfügen. Die Vertropfung gelingt ab einem Masseanteil von 10 % Cellulosederivat, so daß dies als Mindestgrenze anzusehen ist. Auch die Dichte der Formlinge hängt vom Anteil an Cellulosederivat ab. Beträgt die Schüttdichte des Adsorbenspulvers noch 0,74 g/cm³, so sinkt sie auf 0,29 g/cm³ bei einem Masseanteil von 30 % Cellulosederivat.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

10 kg NaZSM-5 Zeolith (Si/Al = 40) werden mit Aceton gesättigt. 1,8 kg Celluloseacetat (gebundene Essigsäure = 60,6%) werden in 9,1 l Aceton gelöst und mit dem hochsilicatischen Adsorbens vermischt. Mit einer Pumpe wird das Gemenge durch eine Lochplatte mit Bohrungen von 3 mm Durchmesser gepreßt und in Wasser vertropft. Die entstandenen Formlinge wurden abgefrittet und 5 h bei 120°C getrocknet. Das Ergebnis der Vertropfung sind 11,550 kg Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 4 mm und einer Schüttdichte von 0,44 g/cm³, die im Wasser absinken. Die Formlinge reichern aus einer wäßrigen Butanollösung mit 6 Volumenanteil in % Butanol den Alkohol auf über 95 Volumenanteil in an. Damit ist die Hydrophobie gegenüber dem Celluloseacetatanteil der Formlinge auf 110 mg/g.

Beispiel 2:

10 kg NaZSM-5 Zeolith (Si/Al = 50) werden mit Methylenchlorid gesättigt. 2,4 kg Celluloseacetat (gebundene Essigsäure = 53,2%) werden mit einer Mischung aus 12 l Methylenchlorid und 1,2 l Methanol gelöst und anschließend mit dem gesättigten hochsilicatischen Adsorbens verknetet und mit Methylenchlorid fließfähig gemacht. Durch Pressen des Gemenges durch eine Lochplatte mit Bohrungen von 2 mm Durchmesser fallen die Tropfen in einen Kurzeittrockner, in den von unten auf 170°C erhitzte Preßluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s eingeblasen wird. Die am Boden des Trockners anfallenden Körner haben einen Durchmesser von etwa 2 mm und eine Temperatur von 35°C. Aus der Abluft mit einer Temperatur von 85°C wird am Kopf des Trockners das Lösungsmittelgemisch kondensiert. Bei der Verformung entstehen 11,90 kg Adsorbensformlinge, die über gute Festigkeit verfügen und auf dem Wasser schwimmen. Werden dem Wasser 10 Volumenanteil in % Ethanol zugesetzt, sind nach der Adsorption von etwa 105 mg Ethanol pro Gramm Adsorbensformlinge diese auf den Boden des Gefäßes abgesunken. Wie im Falle des Adsorbenspulvers wird das Ethanol auf über 85 Volumenanteil in % im Adsorbensformling konzentriert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich hochsilicatische Adsorbentien in einer Form herstellen, die einen hohen Durchsatz in Festbettadsorbern gestattet, da sie über einen wählbaren Korngrößenbereich verfügen. Dieser bleibt infolge der hohen Druck- und Abriebfestigkeit erhalten. Der Abrieb im Wasser nach 24stündiger Einwirkung einer Rüttelmaschine beträgt bei einem Masseanteil von

- 20 % Cellulosederivat 0,0%,
- 10 % Cellulosederivat 0,7% und
- 5 % Cellulosederivat 12,8%,

ist also ab 10% sehr gering.

Zum Nachweis wurden erfindungsgemäß hergestellte Tropfkugeln mit Hilfe von Flüssigphasen-Adsorptionsuntersuchungen von Alkohol-Wasser-Gemischen getestet. Die Ergebnisse zeigten, daß die Hydrophobie und damit die Selektivität des hochsilicatischen Adsorbens für Alkohole erhalten geblieben ist. Das gleiche gilt für den Erhalt der Adsorptionskapazität, da es mit Cellulosederivaten im Gegensatz zu bisher bei hochsilicatischen Adsorbentien verwendeten Bindemitteln nicht zu einer nennenswerten Veränderung an der Oberfläche des Adsorbens kommt. Das zeigt sich daran, daß die Adsorptionskapazität der Formlinge mit 15% Masseanteil Cellulosederivat auch nur 17% geringer als die des reinen Adsorbens ist. Infolgedessen können mit den erfindungsgemäßen Formlingen wäßrige Lösungen mit 5 Volumenanteil in % Ethanol auf 80 bis 90 Volumenanteil in % im Festkörper angereichert werden, während mit SiO_2 - und Al_2O_3 -geformten Proben nur Werte von 50 bis 70 Volumenanteil in % erreicht wurden. Dabei stellt sich noch ein wesentlicher Vorteil in Form der Energieeinsparung ein.

Durch die Möglichkeit, die Dichte der Formlinge durch den Anteil an Cellulosederivaten zu steuern, kann man die Formlinge so herstellen, daß sie wahlweise auf dem Wasser schwimmen oder auf den Boden absinken. Je nach Erfordernis können die Adsorbensformlinge bei einem Mischungsverhältnis von 81 bis 90% Masseanteil Adsorbens zu 19 bis 10% Masseanteil Cellulosederivat im Wasser absinken oder von 50 bis 80% Masseanteil Adsorbens zu 50 bis 20% Masseanteil Cellulosederivat auf dem Wasser schwimmen. Da der für die Druckfestigkeit optimale Bereich gerade in diesem Bereich der Dichte liegt, lassen sich Formlinge herstellen, die vor der Adsorption auf dem Wasser schwimmen und nach ihrer Sättigung mit organischen Inhaltsstoffen zu Boden sinken. Damit kann auf die einfachste Weise der Zeitpunkt der Sättigung erkannt werden, so daß die gesättigten Formlinge im richtigen Moment entfernt und durch frische ersetzt werden können.