



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 868 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 15/08
C 23 G 5/00
C 07 C 17/38

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 01 D / 322 456 3

(22) 01. 12. 88

(45) 16. 05. 91

(71) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(72) Westmeier, Siegfried, Dr. Dipl.-Phys.; Berg, Jochen; Engel, Siegfried, Dipl.-Ing., DE

(73) Leuna Werke AG, O - 4220 Leuna 3; Petrolchemie und Kraftstoffe AG, O - 1330 Schwedt,
DE

(54) Verfahren zur Regeneration von Trifluortrichlorethan

(55) Adsorption; Reinigung; Entfettungsmittel; Aktivkohle; Verunreinigung; Ölgehalt; Fettgehalt; Regeneration;
Reaktivierung; Halogenkohlenwasserstoff; Trifluortrichlorethan

(57) Adsorptive Regeneration von Trifluortrichlorethan erfolgt abhängig vom Verschmutzungsgrad mit
unterschiedlichen Öl- bzw. Fettgehalten. Bei Öl- und Fettgehalten über 150 mg/l erfolgt die Reinigung in zwei Stufen.
Die Vorreinigungsstufe wird in einem statischen Adsorptionsverfahren durchgeführt, und es werden Reinheiten unter
150 mg/l erhalten. Bei Öl- bzw. Fettgehalten unter 150 mg/l erfolgt die Reinigung des Trifluortrichlorethans auf Werte
unter 25 mg/l in einer Adsorptionssäule mit einem Längen- zu Durchmesser Verhältnis von 30 bis 75 und einer
Durchströmgeschwindigkeit von 0,02 bis 0,25 l/(cm² · h). Als Adsorptionsmittel werden Aktivkohlen mit Korngrößen
zwischen 0,8 und 4 mm Durchmesser, einer hohen spezifischen Oberfläche und einem vergleichsweise hohen Anteil
an Makro- und Mesoporen verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Regeneration von Trifluortrichlorethan, dessen Öl- bzw. Fettgehalt nach einem Einsatz als Entfettungsmittel die für die weitere Benutzung zulässigen Konzentrationsgrenzen überschreitet, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Regeneration adsorptiv an einer trockenen Aktivkohle mit einer Korngröße zwischen 0,8 und 4 mm Durchmesser und einem hohen Makro- und Mesoporenanteil erfolgt, wobei ungereinigtes Trifluortrichlorethan mit einem Öl- bzw. Fettgehalt größer als ca. 150 mg/l durch statische Adsorption, deren Dauer vom Verschmutzungsgrad abhängig ist und durch Bewegung des Behälters mit der Aktivkohle im Trifluortrichlorethan unterstützt wird, auf Öl- bzw. Fettgehalte unter 150 mg/l vorgereinigt wird und Trifluortrichlorethan mit einem Öl- bzw. Fettgehalt kleiner als 150 mg/l in einer Adsorptionssäule, deren Längen- zu Durchmesser verhältnis zwischen 30 und 75 liegt, bei Durchströmgeschwindigkeiten des zu reinigenden Trifluortrichlorethans zwischen 0,02 und 0,25 l/(cm² · h), wobei das Trifluortrichlorethan auf Öl- bzw. Fettgehalte kleiner 25 mg/l gereinigt wird und das Verhältnis von zu reinigendem Trifluortrichlorethan und eingesetzter Aktivkohle zwischen 25 und 70 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in der Adsorptionssäule benutzte und beladene Aktivkohle zur Vorreinigung von stärker beladenem Entfettungsmittel eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird angewandt bei der Regeneration von Trifluortrichlorethan, dessen Öl- bzw. Fettgehalt nach einem Einsatz als Entfettungsmittel die für die weitere Benutzung zulässigen Konzentrationsgrenzen überschreitet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Entfettung von Apparaten, Rohrleitungen und Bauteilen erfolgt wegen der günstigen thermodynamischen und sicherheitstechnischen Kennwerte vorwiegend mit Trifluortrichlorethan. Aufgabenbedingt nimmt dieses Entfettungsmittel dabei zum Teil bedeutende Mengen von Fetten und/oder Ölen auf, die in gelöster Form im Trifluortrichlorethan verbleiben. Zur besseren Auslastung der Kapazität des Entfettungsmittels erfolgt die Entfettung in mehreren Stufen, wobei nur für die Endreinigung frisches Entfettungsmittel benutzt wird und die einzelnen Vorreinigungsstufen mit bereits gering- bis mittelstark belasteten Entfettungsmittelchargen durchgeführt werden. Auf diese Art wird als Endprodukt meist ein stark verunreinigtes Entfettungsmittel erhalten, dessen Wiederaufbereitung bisher nicht bzw. nur auf destillativen Weg mit je nach Aufwand unterschiedlichen Verlusten von 30 bis 70% des eingesetzten Produktes möglich war.

In der Textilreinigung wird vorrangig Tetrachlorethylen als Reinigungsmittel eingesetzt. Es erfolgt eine geschlossene Kreislaufführung mit Regeneration. Die Entfernung von gelösten Substanzen erfolgt durch Azeotropdestillation. Teilweise im Regenerationsteil eingesetzte Aktivkohle dient hier lediglich der Beseitigung geruchsintensiver Substanzen, nicht der Entfernung von gelösten Ölen und Fetten (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd.9, S. 263 ff.).

Da Halogenkohlenwasserstoffe zu den langfristig umweltbelastenden Stoffen gehören, ist die schadlose Beseitigung der Öl- bzw. fettverschmutzten Entfettungsmittels, sowie der bei der Destillation anfallenden Restfraktionen schwierig und kostenaufwendig. Die destillative Aufbereitung ist bei Erreichen höherer Rückgewinnungsraten (größer 50%) energie- und kostenintensiv und lohnt nur dort, wo größere Mengen an verschmutzten Entfettungsmitteln anfallen. Dies ist jedoch auch in Großbetrieben der chemischen Industrie und des Anlagenbaus meist nicht der Fall. Aus diesem Grund werden die belasteten Entfettungsmittel gesammelt und erst bei Anfall einer größeren Menge aufbereitet. Hierzu sind zusätzlich Lager- und Transportkapazitäten erforderlich.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, bei der Regeneration von Trifluortrichlorethan, die Ausbeute zu erhöhen, die Produktqualität zu verbessern und gleichzeitig den energetischen und manuellen Aufwand für die Wiederaufbereitung der verschmutzten Entfettungsmittel zu senken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, welches es erlaubt, mit minimalem apparativen, energetischen, regeltechnischen und manuellen Aufwand bereits benutztes, mit Öl- und/oder Fettresten verunreinigtes Trifluortrichlorethan zu regenerieren, mit Ausbeuten an gereinigtem Produkt von etwa 90%. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein adsorptives Verfahren zur Regeneration von Trifluortrichlorethan, in welchem Aktivkohle mit einem hohen Makro- und Mesoporenanteil und einer Körnung von 0,8 bis 4 mm Teilchendurchmesser verwendet wird. Stärker verunreinigtes Trifluortrichlorethan mit Öl- bzw. Fettgehalten über 150 mg/l wird dabei durch statische Adsorption auf Öl- bzw. Fettgehalte unter 150 mg/l vorgereinigt, wobei das Kontaktieren von Aktivkohle und Trifluortrichlorethan durch Bewegung des Behälters unterstützt wird.

Die Reinigung von vorgereinigtem oder weniger stark verunreinigtem Trifluortrichlorethan mit Öl- bzw. Fettgehalten unter 150 mg/l auf Öl- bzw. Fettgehalte kleiner 25 mg/l erfordert durch Adsorption in einer Adsorptionssäule, deren Längen- zu Durchmesser-Verhältnis zwischen 30 und 75 liegt, bei Durchströmungsgeschwindigkeiten des Trifluortrichlorethans zwischen 0,02 und 0,25 l/(cm² · h), wobei das Verhältnis von zu reinigendem Trifluortrichlorethan und eingesetzter Aktivkohle zwischen 25 und 70 liegt und der Eintritt von Feststoffverunreinigungen in den Adsorber und der Austritt von Aktivkohleteilchen aus dem Adsorber durch vor- und nachgeschaltete Filter verhindert wird.

Die für die Reinigung des Trifluortrichlorethans in der Adsorptionssäule eingesetzte Aktivkohle wird bei Bedarf nach ihrer Beladung in der Adsorptionssäule entweder allein oder gemischt mit frischer trockener Aktivkohle in der Vorreinigungsstufe benutzt.

Es war überraschend, daß die adsorptive Reinigung mit einer speziellen Aktivkohle mit sehr großer spezifischer Oberfläche und einem vergleichsweise hohen Meso- und Makroporenanteil gelingt, obwohl Aktivkohlen bekanntermaßen das Trifluortrichlorethan in hohem Maße und sogar schneller als öl- oder fettartige Substanzen adsorbieren. Trotz einer Beladung mit Trifluortrichlorethan ist die genannte Aktivkohle in der Lage gelöste Fette und Öle in einem langsamen Adsorptionsvorgang zu binden. Hinweise zu einem derartigem Verhalten waren der Literatur zum Stande der Technik nicht zu entnehmen.

Die Regenerierung und Reaktivierung der beladenen Aktivkohle erfolgt durch Spülen mit Heißdampf von 120 bis 150°C und anschließendem Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre bei 800 bis 900°C. Steht kostengünstig Aktivkohle zur Verfügung, so kann die Aktivkohle nach ihrer Beladung verworfen werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Allen drei Ausführungsbeispielen ist gemeinsam:

Zur regenerativen Aufbereitung von Trifluortrichlorethan wurden einfache transportable Apparaturen geschaffen, mit deren Hilfe unterschiedlich stark mit Fetten und Ölen belastetes Trifluortrichlorethan auf die in den einzelnen Stufen festgelegten Mindestöl- bzw. Mindestfettkonzentrationen gereinigt werden kann.

Zum Einsatz kam eine aus Winklerasche hergestellte und bei 120°C getrocknete Aktivkohle mit einem Porenvolumen von 1,19 cm³/g, sowie einem Porenanteil von 0,21 cm³/g für den Porenbereich 10 bis 50 nm und von 0,28 cm³/g für den Porenbereich größer 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 1 125 m²/g. Die Körnung liegt im Bereich von 0,8 bis 1,6 mm.

Zur Gewährleistung einer stets einwandfreien Reinigung wurde der Reservebehälter vor der Adsorptionskolonne auf 30 l begrenzt, und das Adsorptionsmittel wird nach Durchlauf der im Reservebehälter befindlichen 30 l gewechselt.

Zum Schutz vor Eintritt von Feststoffverunreinigungen in den Adsorber und Austritt von Aktivkohleteilchen aus dem Adsorber sind vor und nach der Adsorptionskolonne entsprechende Filter eingebaut. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird durch eine Düse nach der Adsorptionskolonne eingestellt. Auf die Regeneration der Aktivkohle wurde verzichtet.

Beispiel 1

Trifluortrichlorethan mit einer Verunreinigung von 4200 mg/l Öl bzw. Fett wird durch 40stündigen Kontakt mit Aktivkohle auf 125 mg/l vorgereinigt. Hierzu wird ein Siebbehälter mit 10 kg der aus der Feinreinigung entnommen, schwach vorbelasteten Aktivkohle in einem Behälter mit 30 l Trifluortrichlorethan gehängt. Zur Verbesserung des Entölungsprozesses wird der Siebbehälter zeitweise bewegt. Die Ausbeute an vorgereinigtem Trifluortrichlorethan beträgt 90%. Bei der aufgeführten Verunreinigung handelt es sich um eine extrem starke Verunreinigung, die in dieser Art nur bei einer geringen Menge des insgesamt benutzten Entfettungsmittels auftritt.

Beispiel 2

Trifluortrichlorethan mit einer Verunreinigung von 130 mg/l Öl bzw. wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,3 l/h durch eine Adsorptionskolonne von 40 mm Durchmesser und 2800 mm Länge geleitet. Die eingesetzte Menge Aktivkohle betrug 1,4 kg, die Menge des zu reinigenden Trifluortrichlorethans 30 l. Die Ausbeute des auf 24 mg/l Öl bzw. Fett gereinigten Entfettungsmittels betrug 90%.

Beispiel 3

Trifluortrichlorethan mit einer Verunreinigung von 147 mg/l Öl bzw. Fett wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 l/h durch eine Adsorptionskolonne von 40 mm Durchmesser und 1400 mm Länge geleitet. Die eingesetzte Menge Aktivkohle betrug 0,75 kg, die Menge des zu reinigenden Trifluortrichlorethans 30 l. Die Ausbeute des auf 20 mg/l Öl bzw. Fett gereinigten Entfettungsmittels betrug 93%.