DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **255 090 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **B 01 J 20/30**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 297 933 7 (22) 19.12.86 (44) 23.03.88

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4020, DD
(72) Schaaf, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Frölich, Peter, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Behandlung hydrophober polymerer Adsorbenzien

(55) Verfahren, Behandlung, hydrophobe polymere Adsorbenzien, Hydrophilierung, aliphatische oder zyklische Alkanole, Abtrennung, Isolierung, organische Komponenten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung hydrophober polymerer Adsorbenzien zum Zwecke der Hydrophilierung, deren Einsatz zur Abtrennung und/oder Isolierung organischer Komponenten aus wäßrigen Lösungen vorgesehen ist. Der Hydrophilierungsvorgang erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß man polymere Adsorbenzien, welche eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, mit einer wäßrigen Lösung eines aliphatischen oder zyklischen Alkanols im Rühr- oder im Durchlaufverfahren (Kolonnenverfahren) behandelt.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung hydrophober polymerer Adsorbenzien auf der Basis Copolymere von Monovinylverbindungen und Vernetzerkomponenten, **gekennzeichnet dadurch,** daß die hydrophoben Adsorbenzien mit einer wäßrigen Lösung eines einwertigen Alkanols, wobei das molare Verhältnis von Lösungsmittel zum gelösten Stoff 0,98 bis 0,78 beträgt, in einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 1:1,5 bis 1:2 behandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß eine Lösung eines C_4-Alkanols und Wasser verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß eine Lösung aus Zyklohexanol und Wasser eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von hydrophoben polymeren Adsorbenzien, welche in der Wasser- und Abwasseraufbereitung zur Entfernung und einer möglichen Rückgewinnung toxischer Schadstoffe, bei chemischen oder pharmazeutischen Syntheseprozessen zur Isolierung organischer Verbindungen aus wäßrigen Rohlösungen oder zur Reinigung derselben von unerwünschten Nebenprodukten eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polymere Adsorbenzien, wie sie zur Entfernung, Abtrennung und/oder Isolierung organischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen eingesetzt werden, sind Copolymere auf Basis einer aromatischen oder aliphatischen Monovinylverbindung, wie beispielsweise Styren, Methylstyren, Äthylstyren, Vinylanisol, Vinylnaphthalin, Acryl- oder Methacrylsäurederivate mit einer Vernetzerkomponente, wie beispielsweise Divinylbenzen, Divinyltoluen, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzen. Solche Copolymere tragen keinerlei ionogene hydrophile Gruppen. Der sorptionsaktive Effekt beruht demnach allein auf einer Neutraladsorption am Matrixmolekül. Dies setzt das Vorhandensein eines ausgeprägten Porensystems im Inneren des Korns voraus, in dem wäßrige Lösungen eine ausreichende Kontaktoberfläche finden. Deshalb ist man bestrebt, die innere Oberfläche solcher Polymere möglichst groß zu gestalten bzw. den Porendurchmesser der Molekülgröße der Adsorbatmoleküle anzupassen.
Eine spezifische Eigenschaft der Adsorberpolymeren ist es, daß ihre Benetzbarkeit mit Wasser nicht, wie z. B. bei organischen Ionenaustauschern, substanzspezifisch gegeben ist, sondern durch einen speziellen Behandlungsschritt erst herbeigeführt werden muß. Sie schwimmen auf und können zunächst nicht zur Behandlung wäßriger Lösungen verwendet werden. Deshalb werden solche Adsorbenzien bisher einer Behandlung mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel unterworfen (SEIDL, J. Chem. prumysl 25/50 [1975], 8, 416-419).
Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol oder Aceton. Die Behandlung erfolgt bei Raumtemperatur, indem man das Adsorbens mit dem Lösungsmittel in solch einer Menge in Kontakt bringt, daß das körnige Adsorbermaterial vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist. Anschließend erfolgt die Verdrängung des Lösungsmittels durch Wasser, wonach nunmehr die Adsorbenzien hydrophilen Charakter zeigen und nicht mehr aufschwimmen. Die auf diese Weise behandelten Adsorberpolymere werden wie Ionenaustauscher wasserfeucht ausgeliefert und sollen vor dem Austrocknen geschützt werden. Häufig tritt der Fall ein, daß beim Benutzer durch nicht sachgemäße Lagerung, aber auch durch längere Stillstände, Betriebsstörungen u. ä. das Adsorbermaterial ganz oder teilweise austrocknet. Die Folge ist erneutes hydrophobes Verhalten. Diese Erscheinung kann aber auch bei sachgerechter Behandlung bei der Benutzung auftreten, wenn z. B. mit heißem Wasser (>80°C) oder mit Dampf die Elution durchgeführt werden soll. Wenn auch dadurch keine irreversible Entwertung des Sorbens eintritt, muß der Betreiber dann eine solche Hydrophilierung, wie oben beschrieben, erneut selbst durchführen oder vornehmen lassen. Dies setzt voraus, daß die organischen Lösungsmittel in genügender Menge vorhanden sind und es die betrieblichen (insbesondere toxikologischen und brandschutztechnischen) Voraussetzungen erlauben, einen solchen Behandlungsschritt in der vorhandenen Anlage vorzunehmen.
Die Nachteile der bekannten technischen Verfahren bestehen darin, daß reine organische Lösungsmittel in einer Menge von mindestens 0,75 VT pro Volumenteil Adsorbermaterial bereitgestellt und aufgewendet werden müssen, welche anschließend durch Wasser verdrängt werden und dadurch teilweise verlorengehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung hydrophober Adsorbenzien zu entwickeln, bei dem die Anwendung großer Mengen an brennbaren organischen Lösungsmitteln vermieden wird und welches sowohl Produzenten als auch Betreibern gestattet, die Hydrophilierung der polymeren Sorbenzien kostengünstiger und gefahrloser vorzunehmen. Daraus resultiert eine leichtere Handhabbarkeit und damit eine Erhöhung der Betriebssicherheit sowie eine Verbesserung der Materialökonomie.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung hydrophober polymerer Adsorbenzien mit Hilfe eines neuen Hydrophilierungsmittels.
Es wurde gefunden, daß hydrophile polymere Adsorbenzien hergestellt werden können, wenn hydrophobe polymere Adsorbenzien auf der Basis von Copolymeren aus Monovinylverbindungen und Vernetzerkomponenten mit einer wäßrigen Lösung eines einwertigen Alkanols behandelt werden.
Es war überraschend und unerwartet, daß nicht nur reine organische Lösungsmittel, sondern ebenso wäßrige Lösungen mit einem geringen Anteil einwertiger aliphatischer oder zyklischer Alkanole dazu befähigt sind. Beispielsweise nimmt bei Verwendung einwertiger aliphatischer Alkanole deren Wirksamkeit in wäßrigen Lösungen auf den Hydrophilisierungsprozeß innerhalb der homologen Reihe zunächst zu. Während bei Verwendung von Methanol eine 33-Vol.-%ige wäßrige Lösung erforderlich ist, genügt bei Benutzung von C_4-Alkanolen bereits eine Konzentration von 8 Vol.-%. Höhere Alkanole (ab C_5) zeigen wegen ihrer zu geringen Wassermischbarkeit keine Hydrophilisierungswirkung mehr. Ebenso konnte festgestellt werden, daß mehrwertige aliphatische Alkanole für Hydrophilierungen nicht verwendbar sind.
Die Verfahrensweise der Hydrophilierung wird dadurch vorgenommen, daß die hydrophoben Adsorberpolymere in einem Rührbehälter oder in einer Adsorptionskolonne mit der wäßrigen Lösung behandelt werden, wobei das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 1:1,5 bis 1:2 beträgt. Diese Behandlung ist sowohl an fabrikfrischem als auch an bereits benutztem Adsorbermaterial durchführbar und erfolgreich. Die nach dem Hydrophilierungsschritt anfallende wäßrige Lösung kann zwischengespeichert und mehrmals verwendet werden, wodurch die Ökonomie des Verfahrens noch günstiger wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
Ein Adsorberpolymeres in den Korngrenzen zwischen 0,3 und 1,2 mm, welches durch Copolymerisation von Styren und Divinylbenzen in Gegenwart eines Inertmittels hergestellt worden war, wobei das Inertmittel anschließend mit Wasserdampf und/oder durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel entfernt wurde, zeigte ausgeprägtes hydrophobes Verhalten. Das Adsorbermaterial, welches anschließend bei 100 °C mehrere Stunden getrocknet wurde, wies folgende Porositätskennwerte auf:

Gesamtporenvolumen:	0,32 cm^3/g
Porengrößenbereich:	11–115 nm
mittlerer Porendurchmesser:	27 nm
spezifische Oberfläche:	450 m^2/g

Ein Volumenteil des Adsorberpolymeren wurde in einem Gefäß mit zwei Volumenteilen einer 8-Vol.-%igen wäßrigen iso-Butanol-Lösung durch Rühren eine Stunde lang in Kontakt gehalten. Nach Entfernung der Lösung wurde anschließend das Adsorbermaterial sofort mit Leitungswasser versetzt. Das Adsorberpolymere wurde vom Wasser gut benetzt und sammelte sich am Boden des Gefäßes. Ein Aufschwimmen der Teilchen war nicht zu beobachten.

Beispiel 2
Ein Adsorberpolymeres in der Korngröße 0,3–1,2 mm auf Basis Acrylsäuremethylester und Divinylbenzen, das in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, erwies sich ebenso hydrophob in seinem Verhalten. Nach einstündigem Trocknen bei 100 °C ergaben sich folgende Porositätskennwerte:

Gesamtporenvolumen:	0,61 cm^3/g
Porengrößenbereich:	14–180 nm
mittlerer Porendurchmesser:	34 nm
spezifische Oberfläche	250 m^2/g

Das hydrophobe Material wurde in trockener Form in eine Kolonne eingebracht, die am unteren Ende mit einer Rückhaltevorrichtung (Siebboden) und mit einem Ablauf für Flüssigkeiten versehen war. Am oberen Ende befand sich der Flüssigkeitszulauf. Die Schichthöhe des Adsorbermaterials entsprach etwa der halben Mantelhöhe der Kolonne. Zunächst wurden von unten 1,5 Volumenteile (bezogen auf das Volumen des in der Kolonne befindlichen Adsorberpolymeren in trockener Form) einer 8-Vol.-%igen wäßrigen Zyklohexanollösung in die Kolonne gegeben. Ein sofortiges Aufschwimmen des Adsorbens war festzustellen. Durch eine Rohrleitung mit dazwischengeschalteter Pumpe wurde anschließend die Lösung in umgekehrter Fließrichtung (Abstrom in der Kolonne) umgewälzt. Nach etwa einer Stunde zeigte das Adsorbermaterial hydrophile Eigenschaften, d. h. die Teilchen sammelten sich über dem Siebboden der Kolonne. Bei Austausch der Lösung durch Wasser blieb das hydrophile Verhalten bestehen.