

**Ausschliessungspatent**

ISSN 0433-6461

(11)

0153 804Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum PatentgesetzInt.Cl.³

3(51) C 01 B 31/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP C 01 B/ 223 008
31) 62.839(22) 31.07.80
(32) 01.08.79(44) 03.02.82
(33) US

- 71) THE CARBORUNDUM COMPANY;US;
 72) SMUDSKI, PAUL A.,ENTWICKLUNGSINGENIEUR;US;
 73) THE CARBORUNDUM COMPANY;US;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

[54] HARTE KOERNIGE AKTIVKOHLE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

[57]Harte koernige Aktivkohle wird hergestellt aus Schwarzkohle (Moorkohle bzw. schwarzem Lignit) durch Mischen zur Bildung einer einheitlichen Mischung, welche die Kohle, etwa 1 bis etwa 10 Gew. -% feste Borsaeure und 0 bis etwa 10 Gew. -% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, enthaelt, Pulverisieren der Mischung zu einem feinen Pulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht weniger als etwa 10 und nicht mehr als etwa 25 Gew. -% vor dem Pressen des Pulvers zu Formkoerpern, die zerkleinert werden zur Herstellung von Koernchen mit einer Teilchengroesse von 3,33 mm/- 0,84 mm (6/20 mesh), die einer geeigneten Waermebehandlung unterzogen werden, bis sie aktiviert sind. Die aktivierten Koernchen eignen sich je nach der verwendeten Saeuremenge fuer Fluessigphasen- oder Gasphasenoperationen.

223 008

- 4 -

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von körniger Aktivkohle, sie betrifft insbesondere ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Schwarzkohle (Moorkohle bzw. schwarzem Lignit), sowie eine nach diesem Verfahren hergestellte neue und verbesserte harte körnige Aktivkohle, die Eigenschaften aufweist, welche sie für die Verwendung in Flüssigphasen- oder Gasphasen-Operationen geeignet machen.

Zur Erleichterung des Verständnisses der hier beschriebenen Erfindung werden die hier verwendeten verschiedenen Ausdrücke nachfolgend näher definiert.

Abriebszahl:

Dabei handelt es sich um ein Maß für die Beständigkeit der Aktivkohlekörnchen gegen Zerfall (Abbau) bei mechanischem Abrieb. Sie wird in der Weise bestimmt, daß eine Probe mit Stahlkugeln in einer Pflanne auf einer Vorrichtung in Kontakt gebracht und der Inhalt der Pflanne für eine gegebene Zeitspanne geschüttelt wird und die daraus resultierende Teilchengrößenverteilung und damit der mittlere Teilchendurchmesser bestimmt werden. Die Abriebszahl stellt das Verhältnis zwischen dem durchschnittlichen (mittleren) Endteilchendurchmesser und dem ursprünglichen durchschnittlichen (mittleren) Teilchendurchmesser (bestimmt durch Siebanalyse), multipliziert mit 100, dar.

223 008

Aktivkohle: Dieser Ausdruck steht für eine Kohle, die "aktiviert" worden ist durch Erhitzen auf eine hohe Temperatur, vorzugsweise mit Wasserdampf oder Kohlendioxid als gasförmigem Aktivierungsmittel, zur Erzielung einer innen-porösen Teilchenstruktur.

Aktivierung oder Aktivieren: Dieser Ausdruck steht für das Erhitzen von Kohle auf hohe Temperaturen in der Größenordnung von etwa 600 bis etwa 1100°C in Gegenwart eines gasförmigen Aktivierungsmittels, wie an sich bekannt. Die Erhitzungsgeschwindigkeit bzw. -rate während der Aktivierung von der minimalen Aktivierungstemperatur bis zur maximalen Aktivierungstemperatur kann stark variieren, beispielsweise von etwa 100 bis etwa 1000°C pro Stunde, sie liegt in der Regel jedoch näher bei 100°C pro Stunde.

Adsorptionsisotherme: Sie ist ein Maß für das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens (z.B. der körnigen Aktivkohle) als Funktion der Konzentration oder des Druckes des Adsorbats (z.B. N₂) bei einer gegebenen Temperatur. Sie ist definiert als konstante Temperaturbeziehung zwischen der pro Gewichtseinheit Adsorbens absorbierten Menge und der Gleichgewichtskonzentration oder dem Partialdruck.

Schüttgewicht (scheinbare Dichte): Dabei handelt es sich um das Gewicht der homogenen körnigen Aktivkohle pro Volumeneinheit. Um eine gleichmäßige Packung der Körnchen während der Messung zu gewährleisten, wird zum Füllen der Meßvorrichtung ein vibrierender Trog verwendet.

Asche: Dabei handelt es sich um einen Hauptmineralbestandteil von Kohle, Kohlenstoff und Pech. Sie wird normalerweise angegeben in Gew.-%, nachdem eine gegebene Probenmenge verascht worden ist.

Durchschnittlicher (mittlerer) Teilchendurchmesser: Dabei handelt es sich um den gewichtsdurchschnittlichen Durchmesser einer körnigen Aktivkohleprobe. Es wird eine Siebanalyse durchgeführt und der durchschnittliche Teilchendurchmesser wird errechnet durch Multiplizieren des Gewichtes jeder Fraktion mit ihrem durchschnittlichen Durchmesser, Addieren der Produkte und Dividieren durch das Gesamtgewicht der Probe. Der durchschnittliche Durchmesser jeder Fraktion ist die mittlere Größe zwischen der Sieböffnung, welche die Fraktion passiert hat, und der Sieböffnung, auf der die Fraktion zurückgehalten wurde. Er wird in der Regel in mm angegeben.

Tetrachlorkohlenstoff-Aktivitätszahl: Dabei handelt es sich um den Prozentsatz der Zunahme des Gewichtes eines Aktivkohlebettes, nachdem bei 0°C mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigte Luft bei 25°C durch die Kohle hindurchgeleitet worden ist, im Gleichgewichtszustand. Sie wird in % angegeben.

Verkohlung: Darunter ist das Erhitzen von Kohle auf tiefe Temperaturen in der Größenordnung von etwa 175 bis etwa 275°C in Gegenwart von Sauerstoff zu verstehen.

Verkokungszahl: Sie wird in der Regel ausgedrückt in % Rest-Kohlenstoff, der erhalten wird, wenn eine trockene Pro-

be von Kohle, Teer oder Pech für eine spezifische Zeitspanne bei einer spezifischen Temperatur, welche die verfügbare Sauerstoffzufuhr begrenzt, verdampft oder pyrolysiert wird (ASTM-Verfahren D-2416). Die Verkokungszahl, ausgedrückt als % restlicher Kohlenstoff, zeigt die Koksbildungseigenschaften des Materials an.

Entgasung bzw. Entfernung von flüchtigem Material: Darunter ist das Erhitzen von Kohle auf mittlere Temperaturen in der Größenordnung von etwa 400 bis etwa 600°C in einer sauerstofffreien Atmosphäre zu verstehen.

Direkte Aktivierung oder direktes Aktivieren: Darunter ist das Erhitzen von Kohle, vorzugsweise in körniger Form, direkt (ohne vorheriges Verkohlen und Entgasen bzw. Entfernen von flüchtigem Material) und schnell (mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 500°C pro Stunde oder mehr) auf eine Aktivierungstemperatur oberhalb der Entgasungstemperatur (der Temperatur der Entfernung des flüchtigen Materials) (in der Größenordnung von 600 bis 1100°C) in einer Atmosphäre, die ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthält, und Aufrechterhalten der gewünschten Aktivierungstemperatur für eine gewünschte Zeitspanne zu verstehen.

Körnige Aktivkohle: Dabei handelt es sich um "Aktivkohle" mit einer Teilchengröße von nicht weniger als etwa 0,25 mm (60 mesh) und vorzugsweise nicht weniger als etwa 0,42 mm (40 mesh).

Jodzahl: Sie gibt das von 1 g körniger Aktivkohle bei einer

Gleichgewichtsfiltratkonzentration von 0,02n Jod adsorbierte Jod, in mg an. Sie wird dadurch bestimmt, daß eine einzelne Kohlenprobe mit einer Jodlösung in Kontakt gebracht und mittels einer angenommenen isothermen Steigung auf 0,02n extrapoliert wird. Diese Zahl kann mit der Fähigkeit von körniger Aktivkohle, Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht zu adsorbieren, in Korrelation gebracht werden.

Teilchengröße in mm (mesh): Dabei handelt es sich um die Teilchengröße von Körnchen, bestimmt unter Verwendung der US-Siebreihe oder der Tyler-Siebreihe. In der Regel bezieht sich dieser Ausdruck auf die Größen der lichten Maschenweiten von 2 Sieben in jeder der obengenannten Siebreihen, zwischen denen die Hauptmasse einer Probe liegt. So bedeutet beispielsweise der Ausdruck 2,35 mm/ 0,59 mm (8/30 mesh oder 8 x 30 mesh), daß 90 Gew.-% der Probe ein Sieb mit der lichten Maschenweite von 2,35 mm (8 mesh) passieren, jedoch auf einem Sieb mit der lichten Maschenweite von 0,59 mm (30 mesh) zurückgehalten werden. Alternativ bezieht sich dieser Ausdruck auf eine maximale Teilchengröße, beispielsweise bei der Definition der Feinheit des Pulvermaterials. So bedeutet beispielsweise der Ausdruck "65 Gew.-%-0,044 mm (325 mesh)-Pulver", daß 65 Gew.-% einer gegebenen Probe ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passieren.

Molassenzahl: Sie wird errechnet aus dem Verhältnis der optischen Dichten des Filtrats einer Molassenlösung, die mit einer Standard-Aktivkohle und der fraglichen Aktivkohle

223 008

handelt worden ist.

Pech: Dabei handelt es sich um eine schwarze oder dunkle viskose Substanz, die als Rückstand bei der Destillation von organischen Materialien und insbesondere Teeren erhalten wird.

Pulver: Dieser Ausdruck steht für pulverförmige Aktivkohle mit einer Teilchengröße von weniger als etwa 0,42 mm (40 mesh) und vorzugsweise weniger als etwa 0,25 mm (60 mesh). Je größer die Maschenzahl ist, umso geringer ist die Teilchengröße.

Schwarzkohle bzw. Moorkohle bzw. schwarzer Lignit: Dabei handelt es sich um eine Zwischenstufen-Kohle, die oberhalb der Lignitkohle und Braunkohle, jedoch unterhalb der Steinkohle rangiert. Sie hat in dem Zustand, wie sie erhalten wird, die folgende (1) Rohanalyse: etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% Feuchtigkeit, etwa 35 bis etwa 45 Gew.-% flüchtiges Material, etwa 2 bis etwa 5 Gew.-% Asche und etwa 25 bis etwa 45 Gew.-% gebundenen Kohlenstoff, und (2) Elementaranalyse: etwa 65 bis etwa 75 Gew.-% Kohlenstoff, etwa 4 bis etwa 8 Gew.-% Wasserstoff, etwa 0,6 bis etwa 2,0 Gew.-% Stickstoff und etwa 0,5 bis etwa 1,0 Gew.-% Schwefel (vgl. ASTM-Standard D-388-66).

Oberflächengröße: Dabei handelt es sich um die Größe der Oberfläche pro Einheitsgewicht der körnigen Aktivkohle; sie wird bestimmt anhand der Stickstoffadsorptionsisotherme nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-

Verfahren) und sie wird ausgedrückt in m^2/g .

Volumetrische Jodzahl und volumetrische Molassenzahl: Sie werden bestimmt durch Multiplizieren mit dem Schüttgewicht (der scheinbaren Dichte), um zum Ausdruck zu bringen, daß diese Eigenschaften von dieser Dichte unabhängig sind.

Körnige Aktivkohle eignet sich sowohl für Flüssigphasen-Operationen als auch für Gasphasen-Operationen. In dem zuerst genannten Falle hat sich körnige Aktivkohle als besonders brauchbar erwiesen bei der Wasser- und Abwasserbehandlung nicht nur wegen ihrer hohen Wirksamkeit bei der Reinigung des Zustroms ebenso wie des Abstroms aus kommunalen und industriellen Systemen, sondern auch weil sie für die wiederholte Verwendung regeneriert werden kann. Um diesen Anforderungen zu genügen, muß sie bestimmte Eigenschaften aufweisen, nämlich eine minimale Oberflächengröße von etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$ zur Erzielung einer ausreichenden Adsorptionskapazität, eine minimale volumetrische Jodzahl von etwa 410, vorzugsweise von etwa 480, zur Erzielung einer ausreichenden Adsorption, insbesondere von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht, eine minimale volumetrische Molassenzahl von etwa 90, vorzugsweise von etwa 100, zur Erzielung einer ausreichenden Entfärbung, einen maximalen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Gew.-%, für eine hohe Reinheit, eine minimale Abriebszahl von etwa 70, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 80, zur Erzielung einer ausreichenden Härte in bezug auf die Aufrechterhaltung der körnigen Integrität bei ihrer Verwendung und bei der Regenerierung,

223 008

8
~~-77-~~

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

sowie ein minimales Schüttgewicht (scheinbare Dichte) von nicht weniger als etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise nicht weniger als etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$, zur Erzielung von dichten, dicht gepackten Betten und Säulen, die für die Wasser- und Abwasserbehandlung erforderlich sind.

In Gasphasen-Operationen ist körnige Aktivkohle ebenfalls besonders wertvoll für die Gas- und Luftreinigung. Zusätzlich zu den obengenannten Eigenschaften in bezug auf die Dichte, Härte und Reinheit sollte die volumetrische Jodzahl nicht unter einem Minimum von etwa 460 liegen, und die volumetrische Molassenzahl sollte weniger als 90 betragen, vorzugsweise sollte die volumetrische Jodzahl mindestens etwa 480 betragen, und die volumetrische Molassenzahl sollte vorzugsweise nicht mehr als etwa 85 betragen. Auch sollte die Kohle eine minimale Tetrachlorkohlenstoffzahl von etwa 50, vorzugsweise von mindestens etwa 60, haben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Harte körnige Aktivkohle kann aus Steinkohle, Schwarzkohle (schwarzem Lignit) und Braunkohle hergestellt werden, wie beispielsweise in den US-PS 4 144 193, 4 032 476, 4 131 566, 4 149 994, 4 149 995 und 4 157 314 beschrieben.

In jeder dieser Patentschriften werden jedoch flüssige Mineralsäuren verwendet, und bis heute war es nicht bekannt, daß dieses Ziel auch erreicht werden kann durch Behandlung von Schwarzkohle (schwarzem Lignit) mit fester Borsäure.

In den US-PS 4 144 193, 4 131 566 und 4 149 994 wird eine verdünnte wäßrige Lösung einer anorganischen Mineralsäure verwendet, so daß vor der Weiterverarbeitung eine Säure-

223 008

9
-12-

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

entfernungsstufe erforderlich ist, um eine Korrosion der Wärmebehandlungsvorrichtung zu vermeiden. In den US-PS 4 032 476 und 4 149 995 wird eine geringe Menge einer konzentrierten Mineralsäure mit den Kohlekörnchen gemischt, um dadurch die Säureentfernungsstufe zu eliminieren, in diesem Falle ist jedoch eine spezielle Auskleidung der Wärmebehandlungsvorrichtung erforderlich, um die korrosive Wirkung der Säure zu vermeiden.

Bezüglich der Wärmebehandlung selbst ist in jeder der obengenannten Patentschriften mit Ausnahme der US-PS 4 131 566 angegeben, daß die Eliminierung der Verkohlungs- oder Niedertemperatur-Wärmeoxydationsstufe erforderlich ist bei der Behandlung von Steinkohle. In der US-PS 4 131 566 haben sich sowohl die Säurebehandlungsstufe als auch die Verkohlungsstufe als erforderlich erwiesen zur Erzielung der gewünschten Ergebnisse bei der Behandlung einer niederwertigen, agglomerierenden, jedoch nicht gut verkokenden Steinkohle. In der US-PS 4 157 314 wurde gefunden, daß sowohl die Verkohlungsstufe als auch die Entgasungsstufe (Entfernung von flüchtigem Material) vor der Aktivierungsstufe eliminiert werden können.

Auch die Angaben in den US-PS 3 483 134, 3 876 505 und 4 014 817 sind von Interesse, in jeder dieser Patentschriften ist jedoch die Durchführung der Verkohlungsstufe oder Niedertemperatur-Wärmeoxydationsstufe erforderlich, und in keiner ist ein hartes körniges Aktivkohleprodukt beschrieben.

Obgleich die Verwendung von wäßriger Borsäure in der US-PS 1 438 113 zur Herstellung von entfärbender Kohle beschrieben ist, war das Quellenmaterial entweder pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wobei die Borsäure lediglich als möglicher Ersatz für die in der wäßrigen Lösung bevorzugte

223 008

10
~~-13-~~

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

Phosphorsäure angesehen wurde, und wobei die flüssige Säure mindestens ein Drittel und vorzugsweise zwei Drittel der Mischung vor der Carbonisierung (Verkohlung) darstellte. Diese Patentschrift lehrt somit nicht die Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Schwarzkohle (schwarzem Lignit), die mit einer wesentlich geringeren Menge an fester Borsäure behandelt worden ist.

Darüber hinaus ist in der US-PS 2 437 174 die Verwendung einer wäßrigen Borsäurelösung für die Behandlung eines pflanzlichen Materials zur Herstellung von Aktivkohle durch Verbrennen an der Luft beschrieben, wobei genügend flüssige Borsäure verwendet wird, bis das Material mit 1 bis 15 Gew.-% der Borverbindung imprägniert ist. Auch in dieser Patentschrift wird nicht die Verwendung von fester Borsäure für die Behandlung eines mineralischen Materials wie Schwarzkohle vorgeschlagen, auch wird keine harte körnige Aktivkohle hergestellt, sondern eher ein faser förmiges Produkt. In jeder dieser beiden Patentschriften wird nach der Wärmebehandlung das resultierende Produkt mit Wasser ausgelaugt, um die Borsäure zu extrahieren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen und verbesserten Verfahrens zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Schwarzkohle (Moorkohle bzw. schwarzem Lignit), bei dem die Säurebehandlung stark vereinfacht wird, sowie einer neuen und verbesserten harten körnigen Aktivkohle, die nach einem solchen Verfahren hergestellt worden ist und die obengenannten erwünschten Eigenschaften in bezug auf die Adsorption (gemessen durch die volumetrische Jodzahl und die Tetrachlorkohlenstoffzahl), die Entfärbung (gemessen durch die volume-

223 008

41
~~44~~

57 957 / 18

AP C 01 B/223 008

trische

✓ Molassenzahl), die Reinheit (gemessen durch den Aschegehalt), die Härte (gemessen durch die Abriebzahl) und die Dichte (gemessen durch das Schüttgewicht bzw. die scheinbare Dichte) aufweist, die sie für die Verwendung in Flüssigphasen- und/oder Gasphasen-Operationen geeignet machen.

223 008

12
~~45~~

57 957 / 18

AP C 01 B/223 008

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Vereinfachung bei der Säurebehandlung durch vollständige Eliminierung nicht nur der Notwendigkeit zur Durchführung von getrennten anfänglichen Granulierungs- und Mischstufen, und auch der Anwendung einer erhöhten Temperatur während des Mischens wie bei der Verwendung einer Säure in flüssiger Form, sondern auch der Notwendigkeit der Entfernung der Säure vor oder nach der Wärmebehandlung, die durch Eliminierung der Verkohlungs- oder Niedertemperatur-Oxydationsstufe oder sowohl dieser Stufe als auch der getrennten Entgasungsstufe (Entfernung von flüchtigem Material) vor der Aktivierung zu erreichen.

223 008

Demgemäß umfaßt die vorliegende Erfindung

(1) ein Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Schwarzkohle (Moorkohle bzw. schwarzem Lignit), bei dem ein Kohle enthaltendes feines Pulver zu Formkörpern gepreßt, die Formkörper zerkleinert werden unter Bildung von Körnchen und die Körnchen wärmebehandelt werden, bis sie aktiviert sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß vor dem Pressen eine einheitliche Mischung, welche die Kohle, etwa 1 bis etwa 10 % feste Borsäure und 0 bis etwa 10% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels enthält, gemischt und zerkleinert wird unter Bildung eines feinen Pulvers mit einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht weniger als etwa 10 und von nicht mehr als etwa 25 %, sowie

(2) eine harte, körnige Aktivkohle, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist und die physikalische Eigenschaft einer hohen Kornintegrität aufweist, die ihre wiederholte Handhabung, Verwendung, Regenerierung und Wiederverwendung erlaubt.

Alle hier angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht, und die durch Pressen hergestellten Formkörper können verschiedene Konfigurationen haben, die größer sind als Körnchen, wie z.B. Pellets, Briketts, dünne Platten mit gerippten Querschnitt und dgl.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird

223 008

¹⁴
~~-17-~~

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

bei diesem Verfahren die Mischung entweder vor oder gleichzeitig mit der Zerkleinerung der Mischung zur Herstellung des Pulvers durchgemischt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird in diesem Verfahren die verwendete Säuremenge so ausgewählt, daß die resultierende harte körnige Aktivkohle für die Verwendung in Flüssigphasen- und/oder Gasphasenoperationen geeignet ist. Für Flüssigphasenoperationen sollte die Säuremenge innerhalb des Bereiches von etwa 1 bis etwa 5 % liegen, vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 3 %. Für Gasphasenoperationen sollte die Säuremenge innerhalb des Bereiches von etwa 5 bis etwa 10 %, vorzugsweise von etwa 7 bis etwa 9 % liegen.

223 008

15
~~-17a-~~

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

In dem erfindungsgemäßen Verfahren erlaubt die Eigenschaft, daß Borsäure bei Raumtemperatur fest ist, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, die Verwendung einer wesentlich geringeren Menge dieser Säure in fester Form, wodurch die Herstellung von harter körniger Aktivkohle vereinfacht wird, wobei die Menge der verwendeten festen Säure die Eignung des resultierenden harten körnigen Produkts für die Verwendung in Flüssigphasen- oder Gasphasen-Operationen bestimmt. Obgleich die Kohle, so wie sie erhalten wird, zerkleinert und klassiert werden kann zur Herstellung von Körnchen, vor dem Mischen derselben mit der festen Borsäure, woran sich das Pulverisieren anschließt, ist dies nicht absolut erforderlich, weil die Kohle und die feste Borsäure leicht gleichzeitig miteinander gemischt und zerkleinert werden können zur Herstellung einer einheitlichen Mischung in Form eines feinen Pulvers mit oder ohne Zumischung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech. Dies ist insbesondere hilfreich bei der Behandlung der Kohle in einem großen Maßstab, weil die anfängliche Granulierungsstufe eliminiert werden kann und die Misch- und Pulverisierungsstufen miteinander kombiniert werden können. Darüber hinaus ist es nicht erforderlich, die Borsäure vor oder nach der geeigneten Wärmebehandlung herauszuwaschen, wodurch nicht nur die Verkohlungs- oder Tieftemperatur-Wärmebehandlungs-oxydationsstufe eliminiert wird, sondern auch die getrennte Entgasungsstufe (Entfernung von flüchtigem Material), beispielsweise durch direkte Aktivierung, eliminiert werden kann.

Alternativ kann die Mischstufe der Pulverisierungsstufe vorangehen, und es können getrennte Entgasungs- und Aktivierungsstufen angewendet werden, wobei die Verkohlungsstufe in jedem Falle eliminiert wird.

223 008

¹⁶
~~-17-~~

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung in Verbindung mit der beiliegenden Zeichnung hervor.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Block- oder Fließdiagramm, welches die verschiedenen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie das dabei erhaltene Produkt, die beide Gegenstand der Erfindung sind, schematisch erläutert.

In dieser detaillierten Beschreibung wird nachfolgend Bezug genommen auf 8 Beispiele, welche die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Die nachfolgend beschriebenen Beispiele 1 bis 8 repräsen-

223 008

tieren bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, wie sie in der Zeichnung schematisch dargestellt ist.

Bezüglich der Zeichnung sei bemerkt, daß die Schwarzkohle (der schwarze Lignit) gemäß der obigen Definition in der Regel in dem Zustand, wie er erhalten wird, einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 % aufweist. Unter diesen Umständen ist es weder erforderlich noch erwünscht, den Feuchtigkeitsgehalt der Kohle vor der weiteren Bearbeitung weiter einzustellen oder zu kontrollieren. Sollte jedoch die Kohle ungewöhnlich trocken oder ungewöhnlich feucht (naß) sein, kann der Feuchtigkeitsgehalt eingestellt werden, um die weitere Verarbeitung zu erleichtern, wie in der rechten oberen Ecke der Zeichnung angedeutet. Auch kann eine Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes vor dem Pressen des feinen Pulvers erfolgen, wie links oben in der Zeichnung angedeutet. Der wichtige Punkt, der bezüglich der Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes berücksichtigt werden muß, ist der, daß das Pulver vor dem Pressen einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht weniger als etwa 10 % und nicht mehr als etwa 25 % aufweist, so daß die während des Pressens gebildeten Formkörper dicht gepackt werden und kompakte Körnchen ergeben, die für die Herstellung von harter körniger Aktivkohle nach der Wärmebehandlung geeignet sind. Bezüglich der Zeichnung sei ferner bemerkt, daß die Misch- und Pulverisierungsstufen schematisch gemeinsam dargestellt sind, obgleich die Mischstufe auch als getrennte Stufe nach einer anfänglichen Granulierungsstufe und vor der Pulverisierungsstufe

223 008

fe durchgeführt werden kann und gewünschtenfalls vor oder zwischen diesen getrennten Stufen eine Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes durchgeführt werden kann.

Auch die Wärmebehandlung der Körnchen ist in der Zeichnung angegeben, dieser generelle Hinweis soll jedoch entweder die direkte Aktivierungsstufe oder die getrennte Entgasungsstufe (Stufe der Entfernung von flüchtigem Material) und Aktivierungsstufe umfassen, jedoch in jedem Falle ohne eine Verkohlungs- oder Niedertemperatur-Wärmeoxidationsstufe.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten verschiedenen Schwarzkohle-Chargen hatten die nachfolgend angegebene typische Analyse (in Gew.-%) in dem Zustand, in dem sie erhalten wurden bzw. im trockenen Zustand:

Rohanalyse

	<u>wie erhalten</u>	<u>trocken</u>
Feuchtigkeit	18,1	-
flüchtiges Material	35,86	43,78
Asche	2,95	3,605
gebundener Kohlenstoff	43,09	52,61

Beispiel 1

2000 g Kohle mit einer Teilchengröße von 2,35 mm/0,84 mm (8/20 mesh), 174 g Kohlenteerpech (7,86 %) und 40 g feste Borsäure (1,81 %) wurden durch gemeinsames Rühren in einem

223 008

Hobart-Mischer etwa 10 Minuten lang miteinander gemischt. Die Mischung wurde in einer Hammermühle pulverisiert zur Herstellung eines Pulvers, von dem 91 % ein Standard-Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten. Das Pulver wurde zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von etwa 1,27 cm (0,5 inch) und einer Höhe von etwa 1,27 cm (0,5 inch) und einer Dichte von $1,06 \text{ g/cm}^3$ gepreßt. Diese Pellets wurden in einer Backenmühle zerkleinert und für die weitere Verarbeitung wurden Körnchen mit einer Teilchengröße innerhalb des Bereiches von 3,33 mm/0,84 mm (6/20 mesh) ausgewählt.

600 g der Körnchen einer Größe von 3,33 mm/0,84 mm (6/20 mesh) wurden in einen Gitterkorb aus rostfreiem Stahl eingeführt, der innerhalb eines Rohrofens mit etwa 2 UpM rotieren gelassen wurde. Der Ofen war so konstruiert, daß die gasförmige Umgebung des Korbes und der Körnchen kontrolliert werden konnte. Die Körnchen wurden in einer inerten Atmosphäre aus Stickstoff oder Argon auf etwa 470°C erhitzt und diese Temperaturen u. diese Atmosphäre wurden eine Stunde lang aufrechterhalten, danach wurde das Material auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Dabei erhielt man 362 g carbonisiertes (d.h. entgastes bzw. von flüchtigem Material befreites) Material einer Teilchengröße von $> 0,84 \text{ mm}$ (+20 mesh) mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,651 \text{ g/cm}^3$ entsprechend einer Ausbeute, bezogen auf die Entgasung (Entfernung von flüchtigem Material), von 60,3 %.

300 g dieses Materials wurden wie folgt aktiviert:

223 008

Die Körnchen wurden in einen Rotationsofen mit kontrollierter Atmosphäre eingeführt und unter einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 870°C erhitzt, wobei gleichzeitig mit dem Stickstoffstrom Wasserdampf in einer Rate entsprechend etwa 700 g Wasser pro Stunde durch das System hindurchgeleitet wurde. Dies wurde 2 Stunden lang fortgesetzt, danach wurde das Material unter strömenden Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Dabei erhielt man 139 g körnige Aktivkohle einer Teilchengröße von $> 0,59 \text{ mm}$ (+30 mesh) entsprechend einer Aktivierungsausbeute von 46,3 % und einer Gesamtausbeute von 28 %. Die aktivierten Körnchen hatten die folgenden Eigenschaften: Schüttgewicht (scheinbare Dichte) $0,480 \text{ g/cm}^3$, Jodzahl 1045 (volumetrische Jodzahl 502), Molassenzahl 217 (volumetrische Molassenzahl 104), Abriebszahl 89 und mittlerer Teilchendurchmesser 1,70 mm.

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, jedoch mit folgenden Unterschieden: Es wurden 50 g Borsäure (2,25 %) verwendet, so daß der Pechgehalt 7,82 % betrug, wobei 90 % des feinen Pulvers ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von $< 0,044 \text{ mm}$ (-325 mesh) passierte. Die Pellets hatten eine Dichte von $1,19 \text{ g/cm}^3$ und nach dem Zerkleinern wurden die Körnchen zur Entgasung (Entfernung von flüchtigem Material) auf etwa 600°C erhitzt. Es wurden 346 g der entgasten Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,643 \text{ g/cm}^3$ erhalten entsprechend einer Entgasungsausbeute von 57,6 %.

Die Aktivierung wurde 2,5 Stunden lang fortgesetzt, wobei man 154 g körnige Aktivkohle in einer Aktivierungsausbeute von 51 % und einer Gesamtausbeute von 27 % ($57,6 \times 51/100 = 29,4$ %) erhielt. Die aktivierten Körnchen hatten ein Schüttgewicht (eine scheinbare Dichte) von $0,488 \text{ g/cm}^3$, eine Jodzahl von 1027 (volumetrische Jodzahl 501), eine Molassenzahl von 228 (volumetrische Molassenzahl 111), eine Abriebszahl von 82 und einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,53 mm.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2 wurde wiederholt, wobei diesmal 1000 g Kohle mit 87 g Pech (7,79 %) und 30 g Borsäure (2,68 %) gemischt wurden. Die Dichte der Pellets betrug $1,2 \text{ g/cm}^3$ und nach dem Zerkleinern und Entgasen (Entfernen von flüchtigem Material) erhielt man 331 g Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,652 \text{ g/cm}^3$ entsprechend einer Entgasungsausbeute von 55 %. Nach der Aktivierung erhielt man 154 g körnige Aktivkohle unter Erzielung einer Aktivierungsausbeute von 52 % und einer Gesamtausbeute von 29 %. Die aktivierten Körnchen hatten die folgenden Eigenschaften: Schüttgewicht (scheinbare Dichte) $0,492 \text{ g/cm}^3$, Jodzahl 1009 (volumetrische Jodzahl 496), Molassenzahl 247 (volumetrische Molassenzahl 121), Abriebszahl 82 und mittlerer Teilchendurchmesser 1,55 mm.

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde wiederholt, wobei dies-

223 008

mal der Pechanteil auf 57 g (5,24 %) herabgesetzt und der Borsäuregehalt auf 2,76 % geändert wurde. Die Pellets hatten eine Dichte von $1,17 \text{ g/cm}^3$ und nach der Entgasung (Entfernung von flüchtigem Material) erhielt man 309 g Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,644 \text{ g/cm}^3$, entsprechend einer Entgasungsausbeute von 51,5 %. Nach der Aktivierung erhielt man 148 g Körnchen unter Erzielung einer Aktivierungsausbeute von 49 % und einer Gesamtausbeute von 25 %. Die aktivierten Körnchen hatten die folgenden Eigenschaften: Schüttgewicht (scheinbare Dichte) $0,477 \text{ g/cm}^3$, Jodzahl 1075 (volumetrische Jodzahl 513), Molassenzahl 236 (volumetrische Molassenzahl 113), Abriebszahl 83, Aschengehalt 10,31 % und mittlerer Teilchendurchmesser 1,32 mm.

Beispiel 5

Das Verfahren des Beispiels 4 wurde wiederholt, wobei diesmal 2000 g Kohle mit 60 g Pech (2,84 %) und 50 g Borsäure (2,37 %) gemischt wurden. Die Pellets hatten eine Dichte von $1,14 \text{ g/cm}^3$ und nach der Entgasung (Entfernung von flüchtigem Material) erhielt man 330 g Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,643 \text{ g/cm}^3$ entsprechend einer Entgasungsausbeute von 55 %. Die Aktivierung wurde 2 Stunden lang fortgesetzt, wobei man 156 g körnige Aktivkohle in einer Aktivierungsausbeute von 52 % und einer Gesamtausbeute von 29 % erhielt. Die aktivierten Körnchen hatten ein Schüttgewicht (eine scheinbare Dichte) von $0,491 \text{ g/cm}^3$, eine Jodzahl von 1060 (volumetrische Jodzahl 520), eine Molassenzahl von 228 (volumetrische Molas-

223 008

senzahl 112), eine Abriebszahl von 84, einen Aschegehalt von 11,7 % und einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,40 mm.

Beispiel 6

Das Verfahren des Beispiels 5 wurde wiederholt, wobei diesmal der Borsäuregehalt auf 60 g erhöht wurde, wodurch die Gehalte an Borsäure und Pech jeweils auf 2,83 % geändert wurden. Die gepreßten Pellets hatten eine Dichte von $1,10 \text{ g/cm}^3$ und nach der Entgasung (Entfernung von flüchtigem Material) erhielt man 335 g Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,604 \text{ g/cm}^3$ unter Erzielung einer Entgasungsausbeute von 52 %.

Die Aktivierung wurde 2,25 Stunden lang fortgesetzt, wobei man 150 g aktivierte Körnchen erhielt unter Erzielung einer Aktivierungsausbeute von 50 % und einer Gesamtausbeute von 26 %. Die körnige Aktivkohle hatte die folgenden Eigenschaften: Schüttgewicht (scheinbare Dichte) $0,483 \text{ g/cm}^3$, Jodzahl 1004 (volumetrische Jodzahl 485), Molassenzahl 230 (volumetrische Molassenzahl 111), Abriebszahl 77, Aschegehalt 10,9 % und mittlerer Teilchendurchmesser 1,32 mm.

Beispiel 7

Das Verfahren des Beispiels 6 wurde wiederholt, wobei diesmal kein Pech verwendet wurde, wodurch der Borsäuregehalt

223 008

auf 2,91 % erhöht wurde, und 65 % des Pulvers ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten. Die Pellets hatten eine Dichte von $1,27 \text{ g/cm}^3$ und nach dem Zerkleinern wurden 931 g Körnchen mit einer Teilchengröße von 3,33 mm / 0,84 mm (6/20 mesh) entgast (von flüchtigem Material befreit), wobei man 460 g Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,644 \text{ g/cm}^3$ und einer Entgasungsausbeute von 49,4 % erhielt.

300 g wurden 3,25 Stunden lang aktiviert, wobei man 151 g körnige Aktivkohle in einer Aktivierungsausbeute von 50,2 % und einer Gesamtausbeute von 25 % erhielt. Die aktivierten Körnchen hatten ein Schüttgewicht (eine scheinbare Dichte) von $0,498 \text{ g/cm}^3$, eine Jodzahl von 1050 (volumetrische Jodzahl 523), eine Molassenzahl von 204 (volumetrische Molassenzahl 102), eine Abriebszahl von 80, einen Aschegehalt von 11,02 % und einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,56 mm.

Aus den obigen Beispielen 1 bis 7 ist zu ersehen, daß eine ausgezeichnete körnige Wasserphasen-Aktivkohle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit oder ohne Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, hergestellt werden kann.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die erfolgreiche Herstellung einer körnigen Gasphasen-Aktivkohle.

Beispiel 8

Das Verfahren des Beispiels 6 wurde wiederholt, wobei dies-

223 008

mal 180 g Pech (7,56 %) und 200 g Borsäure (8,40 %) verwendet wurden. Die Pellets hatten somit eine Dichte von $1,30 \text{ g/cm}^3$, wobei 1169 g der beim Zerkleinern gebildeten Körnchen 624 g entgaste (von flüchtigem Material befreite) Körnchen mit einem Schüttgewicht (einer scheinbaren Dichte) von $0,617 \text{ g/cm}^3$ ergaben entsprechend einer Entgasungsausbeute von 53,4 %.

Die Aktivierung wurde 3 Stunden und 5 Minuten lang fortgesetzt. Bei der Aktivierung erhielt man 153 g körnige Aktivkohle entsprechend einer Aktivierungsausbeute von 51 % und einer Gesamtausbeute von 27 %. Die aktivierten Körnchen hatten die folgenden Eigenschaften: Schüttgewicht (scheinbare Dichte) $0,461 \text{ g/cm}^3$, Jodzahl 1090 (volumetrische Jodzahl 502), Molassenzahl 183 (volumetrische Molassenzahl 84), Tetrachlorkohlenstoffzahl 73,9, Abriebszahl 72, Aschegehalt 10,85 % und mittlerer Teilchendurchmesser 1,55 mm.

Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dann, wenn der Borsäuregehalt auf über 5 % erhöht wird, eine ausgezeichnete Gasphasen-Aktivkohle hergestellt werden kann.

Aus den obigen spezifischen Beispielen geht hervor, daß harte körnige Aktivkohle, die sich für die Verwendung in Flüssigphasen- oder Gasphasenoperationen eignet, erhalten werden kann durch Behandlung mit einer verhältnismäßig geringen Menge (etwa 1 bis etwa 10 %) fester Borsäure, wobei die erforderliche spezifische Borsäuremenge innerhalb

223 008

des Gesamtbereiches so eingestellt wird, daß eine Flüssigphasen-Kohle (bei etwa 1 bis etwa 5 % Säure) oder Gasphasen-Kohle (bei etwa 5 bis etwa 10 % Säure) erhalten wird.

Der hier verwendete Ausdruck "Borsäure" hat im Handel die Formel H_3BO_3 und ist auch als Orthoborsäure bekannt und dies war die spezielle Form der in den obengenannten Beispielen praktisch verwendeten Säure. Dieser Ausdruck umfaßt aber auch Metaborsäure der Formel HBO_2 und Tetra- oder Pyroborsäure der Formel $H_2B_4O_7$, weil diese Borsäureformen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind und aus den gleichen Elementen in etwas anderen Mengenverhältnissen bestehen.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

— — —

223 008 -27-

Berlin, den 31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Schwarzkohle (Moorkohle bzw. schwarzem Lignit) durch Pressen von diese Kohle enthaltendem feinem Pulver zur Herstellung von Formkörpern ohne Verkohlen, Zerkleinern dieser Formkörper zu Körnchen und Wärmebehandeln der Körnchen, bis sie aktiviert sind, gekennzeichnet dadurch, daß eine einheitliche Mischung aus dieser Kohle, etwa 1 bis etwa 10 % fester Borsäure und 0 bis etwa 10 % kohlenstoffhaltigem Bindemittel vor dem Pressen gemischt und zerkleinert wird unter Bindung eines feinen Pulvers mit einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht weniger als etwa 10 % und nicht mehr als etwa 25 %.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung vor dem Zerkleinern zur Bildung des Pulvers durchgemischt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung gleichzeitig durchgemischt und zerkleinert wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung etwa 1 bis etwa 5 % der Säure enthält, wobei die Menge so ausgewählt wird, daß eine minimale volumetrische Jodzahl von etwa 410 und eine minimale volumetrische Molassenzahl von etwa 90 erzielt werden.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung etwa 2 bis etwa 3 % der Säure enthält, wobei

223 008

-28-

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

die Menge so ausgewählt wird, daß eine minimale volumetrische Jodzahl von etwa 480 und eine minimale volumetrische Molassenzahl von etwa 100 erzielt werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung etwa 5 bis etwa 10 % der Säure enthält, wobei die Menge so ausgewählt wird, daß eine minimale volumetrische Jodzahl von etwa 460 und eine volumetrische Molassenzahl von weniger als etwa 90 erzielt werden.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung etwa 7 bis etwa 9 % der Säure enthält, wobei die Menge so ausgewählt wird, daß eine minimale volumetrische Jodzahl von etwa 480 und eine volumetrische Molassenzahl von weniger als etwa 85 erzielt werden.
8. Harte körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren nach mindestens einem der Punkte 1 bis 7 hergestellt worden ist.
9. Harte körnige Aktivkohle nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie für die Verwendung in Flüssigphasen-Operationen geeignet ist und eine minimale Abriebszahl von etwa 70 aufweist.
10. Harte körnige Aktivkohle nach Punkt 8 und/oder 9, gekennzeichnet dadurch, daß sie für die Verwendung in Flüssigphasen-Operationen geeignet ist und eine minimale Abriebszahl von etwa 75 aufweist.

31.3.1981

AP C 01 B/223 008

57 957/18

11. Harte körnige Aktivkohle nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie für die Verwendung in Gasphasen-Operationen geeignet ist und eine minimale Tetrachlor-kohlenstoffzahl von etwa 50 aufweist.
12. Harte körnige Aktivkohle nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß sie für die Verwendung in Gasphasen-Operationen geeignet ist und eine minimale Tetrachlor-kohlenstoffzahl von etwa 60 aufweist.

Hierzu 1 Seite: Zeichnung

