

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 294 925 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 1/42  
C 02 F 1/66  
C 02 F 1/04

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD C 02 F / 341 413 4 | (22) | 07.06.90 | (44) | 17.10.91 |
| (31) | A1415/89              | (32) | 08.06.89 | (33) | AT       |

|      |   |
|------|---|
| (71) | siehe (73)  |
| (72) | Korger, Dietmar; Astegger, Stephan, Dr.; Eichinger, Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Firgo, Heinrich, Dr. Dipl.-Ing., AT |
| (73) | Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing, AT   |
| (74) | Pfennig, Meinig & Partner, Patentanwälte, Mozartstraße 17, W - 8000 München 2, DE                               |

(54) **Verfahren zur Abtrennung von Aminen**

(55) Verfahren; Abtrennung; Amine; Abwasser; Celluloseverarbeitung; Kationenaustauscher; Carboxylgruppen; wäßrige Lösung; Säure; Eluat; Destillation; Trennung; Rückgewinnung; Entsorgung

(57) Zur Abtrennung von Aminen aus ihren wäßrigen Lösungen, insbesondere Abwässern der Celluloseverarbeitung, werden

- die wäßrigen Aminlösungen mit einem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht, dessen Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen, um den Kationenaustauscher mit den Aminen zu beladen,
- wird der beladene Kationenaustauscher mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert von größer als 3,0 behandelt, um die Amine zu eluieren, und
- wird das Eluat destillativ aufgearbeitet, wobei ein Teil der schwachen Säure von den Aminen getrennt und gegebenenfalls rückgewonnen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine einfache und kostengünstige Entsorgung aminhaltiger Abwässer.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

## 1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Aminen aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern der Celluloseverarbeitung,  
5 g e k e n n z e i c h n e t d u r c h die Kombination der Maßnahmen, daß
- 10 - die wässrigen Aminlösungen mit einem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht werden, dessen Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen, um den Kationenaustauscher mit den Aminen zu beladen,
  - 15 - der beladene Kationenaustauscher mit einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Amine zu eluieren, und
  - 20 - das Eluat destillativ aufgearbeitet wird, wobei ein Teil der schwachen Säure von den Aminen getrennt und gegebenenfalls rückgewonnen wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine schwache Säure eingesetzt wird, deren Siedepunkt unter 120° C liegt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als schwache Säure Ameisensäure, Essigsäure oder Kohlensäure eingesetzt wird.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen Lösung der schwachen Säure zwischen 1,7 und 2,8 liegt.

1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Abtrennung von Amin

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Amin aus ihren wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, die bei bestimmten Verfahren der Celluloseverarbeitung anfallen.

15

Derartige Aminlösungen stellen ein Entsorgungsproblem dar, weil bis heute kein Verfahren bekannt ist, nach dem Amine in hoher Ausbeute und auf einfache Weise aus diesen Abwässern entfernt werden können. Bekanntlich sind viele Amine toxisch und schwer abbaubar.

20

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Literatur sind zwar destillative Trennungsmethoden beschrieben. Bei Amin-Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.% sind diese Verfahren aber mehrstufig sehr aufwendig und damit unwirtschaftlich.

25

Auch Extraktionsverfahren wurden für die Trennung verschiedentlich versucht und mit einer nachfolgenden Destillation kombiniert. Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus der GB-B-1 073 582 bekannt. Allerdings können die Amine nach diesem Verfahren nicht vollständig entfernt werden.

30

35

In der Zeitschrift Khim.Prom-st. (Moskau) 1983, Seiten 83 bis 85 wird ein Verfahren zur vollständigen Abtrennung von Morpholin aus Abwässern be-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

schrieben. Nach diesem Verfahren wird die Abtrennung mittels Ionenaustauscher durchgeführt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß eine Mehrzahl von Ionenaustauschern, und zwar zwei stark saure Kationenaustauscher in Kombination mit einem Anionenaustauscher, verwendet werden muß und daß die bei der Regenerierung anfallenden morphonlinhältigen Eluate stark sauer sind und vor einer weiteren Aufarbeitung mit entsprechend großen Mengen Lauge neutralisiert werden müssen. Die dabei anfallenden Salze reißen jedoch beim Kristallisieren Morpholin mit, was wiederum den Nachteil hat, daß die Salze nicht direkt als Abfall deponiert werden können, sondern nur nach einer weiteren Regenerierung.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, diese Nachteile zu beseitigen und ein einfaches Verfahren zur Abtrennung von Aminen aus ihren wässerigen Lösungen zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Aminen aus ihren wässerigen Lösungen zu schaffen, das ohne einen Neutralisierungsschritt und ohne energieaufwendige Trenn- bzw. Regenerierungsschritte kostengünstig durchgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Kombination der Maßnahmen gelöst, daß

1 die wässrigen Aminlösungen mit einer Kationen-  
austauscher in Kontakt gebracht werden, dessen  
Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen, um  
5 den Kationenaustauscher mit den Aminen zu beladen,  
der beladene Kationenaustauscher mit einer wässrigen  
Lösung einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert  
von größer als 3,0 behandelt wird, um die  
Amine zu eluieren, und das Eluat destillativ  
10 aufgearbeitet wird, wobei ein Teil der schwachen  
Säure von den Aminen getrennt und gegebenenfalls  
rückgewonnen wird.

Mit dem erfindungsgemäß verwendeten Ionenaustauscher  
15 können die Amine sowohl in einem einzigen Durchgang  
praktisch quantitativ erfaßt, als auch mit  
schwachen Säuren wieder eluiert werden. Als solche  
haben sich besonders flüchtige Säuren mit einem  
Siedepunkt von weniger als 120° C, wie Ameisensäure,  
20 Essigsäure oder Kohlensäure bewährt.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungs-  
gemäßen Verfahrens besteht darin, daß der pH-Wert  
der wässrigen Lösung der Säure zwischen 1,7  
25 und 2,8 liegt.

Das Eluat, das die Amine, Säure und Wasser enthält,  
wird durch Destillation weiterverarbeitet, wobei  
das Destillat die Säure, Wasser und lediglich  
30 Spuren von Aminen enthält und in den Prozeß zurück-  
geführt werden kann. Es kann beispielsweise für  
die Spülung des Ionenaustauschers nach der  
Regenerierung verwendet werden. Weiter kann durch  
Zugabe von konzentrierter Säure eine frische  
35 Regenerierlösung hergestellt werden. Im Destilla-  
tionsrückstand bleiben die Amine als Ammoniumsalze,

1           beispielsweise Formiate und Acetate, mit Resten  
von Säure zurück. Die in konzentrierter Form vor-  
2           liegenden Amine können nach verschiedenen in der  
Literatur beschriebenen Verfahren weiter aufge-  
5           arbeitet oder vorzugsweise durch vollständige  
Verbrennung entsorgt werden.

Ausführungsbeispiele

10           Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung  
detailliert beschrieben.

Beispiel 1:

15           50 ml LEWATIT CNP 80 (Hersteller: Bayer AG) wurden  
mit 100 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend  
4,9 g N-Methylmorpholin (pH = 10,03), beladen.  
Die anschließende Eluierung erfolgte mit 200 ml  
10 %iger Essigsäure. Das Eluat enthält 4,6 g N-Methyl-  
20           morpholin. Danach wurde der Ionenaustauscher mit  
400 ml destilliertem Wasser gewaschen. Im Wasch-  
wasser wurden weitere 0,2g N-Methylmorpholin  
gefunden.

25           Das Amin konnte damit zu 98 % aus der wässrigen  
Lösung abgetrennt und durch Verbrennen mühelos  
entsorgt werden. Das Destillat wurde zur Herstellung  
neuer Eluierlösungen verwendet.

30           Beispiel 2:

50 ml LEWATIT CNP 80 wurden mit 500 ml eines Ab-  
wassers aus der Celluloseverarbeitung (pH = 10,31),  
enthaltend 0,15 Gew.% N-Methylmorpholin und  
35           Morpholin, beladen. Die Eluierung erfolgte mit

1 150 ml 10 %iger Essigsäure, worauf mit 300 ml  
destilliertem Wasser gewaschen wurde. Anschließend  
wurde destilliert, wobei aus 123 g Eluat  
5 (Essigsäurekonzentration: 4,7 %) 42,6 g Kondensat  
mit einer Essigsäurekonzentration von 3,3 %  
erhalten wurden. Der Destillationsrückstand setzte  
sich aus 5,5 % Essigsäure, 0,36 % Amin und Wasser  
zusammen. Durch Zugabe von Essigsäure wurde daraus  
10 die Eluierlösung für das nachfolgende Beispiel 3  
hergestellt, wobei das Amin nicht störte.

Das Amin konnte zu 94 % aus dem Abwasser entfernt  
werden.

15 Beispiel 3:

50 ml LEWATIT CNP 80 wurden mit 1000 ml eines  
Abwassers (pH = 9,88), enthaltend 2,86 g N-Methyl-  
morpholin, beladen. Anschließend erfolgte die  
20 Eluierung mit dem in Beispiel 2 angefallenen  
Destillationsrückstand, der zuvor bis 10,4 % mit  
Essigsäure angereichert worden war. Die Amin-  
konzentration sank dadurch auf 1,54 %. Zur Eluierung  
wurden 148,2 g dieser Lösung benötigt. Es fielen  
25 198,2 g Eluat an, das 6,09 % Essigsäure und  
2,18 % Amin enthält. Selbst ohne Waschen konnten  
damit ca. 72 % des Amins eluiert werden.

30 Die Aufarbeitung und Entsorgung erfolgte gemäß  
Beispiel 1.

35