



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer

0 035 198
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81101259.0

51 Int. Cl.³: D 06 L 1/10

22 Anmeldetag: 21.02.81

30 Priorität: 29.02.80 DE 3007633

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.81
Patentblatt 81/36

72 Erfinder: Grünwälder, Werner, Feuerbachstrasse 53,
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: Koch, Arnfried, Kleverstrasse 71,
D-4000 Düsseldorf 30 (DE)
Erfinder: Feldmann, Walter, Am Mühlenbusch 42,
D-5657 Haan (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

54 Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung.

57 Bei der Aufbereitung durch Filtration und Destillation wird als Filtermasse ein feinteiliges, wasserunlösliches, gebundenes Wasser enthaltendes Aluminiumsilikat der allgemeinen Formel:

$(\text{Kat}_2\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y$, Kat = Alkalimetall, insbesondere Na, $x = 0,7-1,5$, $y = 0,8-6$ (1,3-4), verwendet.

Das Aluminiumsilikat kann röntgenamorph oder kristallin sein und eine Teilchengröße im Bereich 1-100 μ aufweisen. Bevorzugte Aluminiumsilikate sind die Zeolithe NaA und HS und deren Gemische. Die Aluminiumsilikate werden bevorzugt im Gemisch mit dem üblichen Kieselgur eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von 5-50 Gew.-% Aluminiumsilikat. Durch den Gehalt an austauschbaren Alkaliionen sind die Aluminiumsilikate imstande, die durch Zersetzung der Chlorkohlenwasserstoffe gebildeten Säuremengen, die Korrosionen an den Reinigungsmaschinen bewirken, zu neutralisieren, wenn regenerierte Lösungsmittel eingesetzt werden. Das Verfahren ist besonders zur Regenerierung von Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan geeignet.

EP 0 035 198 A2

0035198

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Bz/Et

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6087 EP

"Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung unter Verwendung von Alkalialuminiumsilikaten, wobei die Lösungsmittel während des üblichen Filtrationsvorganges von Pigmentverschmutzungen befreit und gleichzeitig im Lösungsmittel vorhandene Säurespuren beseitigt werden.

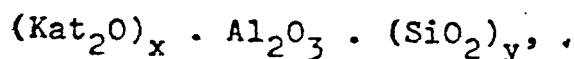
Die in der Chemischreinigung verwendeten Lösungsmittel vom Typ chlorierte Kohlenwasserstoffe werden vom Hersteller gegen vorzeitige Zersetzung durch Luft, Licht, Wärme und Feuchtigkeit stabilisiert und gelangen so in den Handel. Als Stabilisatoren werden vorzugsweise Aminverbindungen verwendet.

In der Praxis der Chemischreinigung werden die verschmutzten Lösungsmittel destilliert und das Kondensat über einen Wasserabscheider vom überdestillierten Wasser abgetrennt. Die Abluft der Chemischreinigungsmaschine wird zur Lösungsmitteladsorption durch ein Aktivkohlefilter geführt und dieses Filter durch Ausblasen mit Wasserdampf wieder regeneriert. Auch das hierbei gewonnene Lösungsmittel wird im Wasserabscheider vom Wasser getrennt und dann in einen Auffangbehälter übergeführt.

...

- Beide Maßnahmen führen zu einem Destillat, das mit steigender Zahl der Rückgewinnungsvorgänge zunehmend an Stabilisator verarmt und dann auf Grund von Säurebildung zu Korrosionen der Chemischreinigungsmaschinen führt, wodurch kostspielige Reparaturen notwendig werden. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wird daher eine laufende Überwachung des pH-Wertes empfohlen. Fällt der pH-Wert des Lösungsmittels unter 6, so wird eine Aufarbeitung des gesamten Lösungsmittels unerlässlich. Bei Verwendung von Trichlor- oder Tetrachlorethylen muß zunächst die gesamte Reinigungsanlage mit Sodalösung durchgespült und danach das Lösungsmittel unter Zusatz von Schlammkreide oder gelöschtem Kalk destilliert und mit Lösungsmittel vermischt werden. 1,1,1-Trichlorethan wird mit Sodalösung neutralisiert und nach Abtrennung der wäßrigen Schicht und Destillation mit frischem Lösungsmittel vermischt. Diese Arbeiten sind sehr zeitaufwendig und werden deshalb vom Chemischreiniger nur äußerst ungern vorgenommen.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die in der Chemischreinigung verwendeten Lösungsmittel ohne besonderen Arbeitsaufwand hinsichtlich des pH-Wertes so einzustellen, daß Korrosionen an den Maschinenteilen vermieden werden.
- Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man anstelle des in der Chemischreinigung üblichen Filterpulvers (Kieselgur) ein Alkaliionen enthaltendes Aluminiumsilikat einsetzt oder dieses in Mischung mit Kieselgur verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung durch Filtration und Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß die Filtermasse ganz oder
5 zum Teil aus einem feinteiligen, wasserunlöslichen, gebundenes Wasser enthaltenden Aluminiumsilikat der allgemeinen Formel



in der Kat ein Alkalimetallion, x eine Zahl von 0,7 bis
10 1,5, y eine Zahl von 0,8 bis 6, vorzugsweise 1,3 bis 4, bedeuten, mit einer Partikelgröße von im wesentlichen 1 bis 100 μ , die eine röntgenamorphe oder eine kristalline Struktur aufweisen, besteht.

Die anspruchsgemäß verwendeten Aluminiumsilikate sind
15 amorphe oder kristalline natürliche oder synthetische Produkte. Letztere sind bevorzugt, weil sie sich in bekannter Weise, z.B. durch gegenseitige Fällung wäßriger Lösungen von Alkalialuminaten mit Lösungen von Alkalisilikaten herstellen lassen, wobei das Verhältnis
20 $\text{Kat}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ innerhalb der durch die allgemeine Formel angegebenen Zusammensetzung gesteuert werden kann. Amorphe oder kristalline Aluminiumsilikate entstehen durch geeignete Behandlung der gefällten Produkte.

Bevorzugt verwendet werden kristalline Aluminiumsilikate,
25 bei denen Kat Natrium bedeutet. Insbesondere haben sich folgende Produkte als geeignet erwiesen:

Zeolith NaA:

Ein typisches, gut geeignetes Produkt in Pulverform hat die Zusammensetzung: $0,99 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,83 \text{ SiO}_2 \cdot 4,0 \text{ H}_2\text{O}$ (= 20,9 % H_2O); Kristallform: kubisch mit stark
5 abgerundeten Ecken und Kanten; mittlerer Teilchendurchmesser (für den Bereich 0 - 30μ , d.h. alle Teilchen sind kleiner als 30μ): $5,4 \mu$.

Zeolith HS (Hydrosodalith):

Ein typisches, gut geeignetes Produkt in Pulverform hat
10 die Zusammensetzung $1,31 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,95 \text{ SiO}_2 \cdot 2,7 \text{ H}_2\text{O}$ (= 13,9 % H_2O)
Kristallform: Kugelhaufen
mittlerer Teilchendurchmesser (für den Bereich 0 - 30μ)
 $4,2 \mu$.

15 Zeolith NaA/HS-Gemisch:

Ein typisches, durch direkte Synthese erhaltenes Mischprodukt hat die Zusammensetzung: $1,11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,89 \text{ SiO}_2 \cdot 3,1 \text{ H}_2\text{O}$ (= 16,4 % H_2O);
Kristallstruktur: Gemisch aus Zeolith NaA und Zeolith HS
20 im Verhältnis von ca. 1 : 1;
Kristallform: abgerundete Kristallite;
mittlerer Teilchendurchmesser (für den Bereich 0 - 30μ)
 $5,6 \mu$.

Die Zeolithe können auch mit anderen Teilchengrößen hergestellt werden, beispielsweise mit Teilchengrößen im
25 Bereich von 20 - 50μ . Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Filtrationswirkung mit zunehmender Teilchengröße nachläßt.

Die Produkte sind auf Grund ihres Gehaltes an austauschbaren Alkaliionen imstande, die durch Zersetzung der Chlorkohlenwasserstoffe gebildeten Säuren zu neutralisieren.

- 5 Die Aluminiumsilikate werden vorzugsweise im Gemisch mit dem für Filtrationszwecke üblicherweise verwendeten Kieselgur eingesetzt. Vorzugsweise wurden 5 - 50 Gew.% an Aluminiumsilikat, bezogen auf die Gesamtmischung verwendet.
- 10 Das Filterpulvergemisch wird bei Ein- oder Mehrchargenfiltern zum Anschwemmen in den Nadelfänger der Reinigungsmaschine gegeben und dann wie üblich angeschwemmt. Die Reinigung der Textilien erfolgt in den in der Praxis üblichen Ein- oder Mehrbad-Verfahren bei gleichzeitiger
15 Anwendung eines handelsüblichen Reinigungsverstärkers, wobei das erste und/oder auch das zweite Bad durch Filtration von den nicht im Lösungsmittel gelösten Verschmutzungen befreit wird. Gleichzeitig wird sauer reagierendes Lösungsmittel wieder in den schwach al-
20 kalischen Bereich übergeführt. Eine Überwachung des Lösungsmittels und die umständliche Aufbereitung des sauren Lösungsmittels entfällt somit, wodurch die Arbeit für den Chemischreiniger erheblich erleichtert wird.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Regenerierung von Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan.

Beispiel 1

In einer 18 kg-Chemischreinigungsanlage, die mit einem Aktivkohlefilter zur Lösungsmittel-Rückgewinnung und einem Mehrchargen-Schleuderfilter ausgestattet war, wurde ein Reinigungsversuch mit Tetrachlorethylen durchgeführt. Der pH-Wert des Lösungsmittels im Reintank betrug 5,5; nach Zugabe von 3 g/l eines handelsüblichen Reinigungsverstärkers (Lanadol multi^(R)) wurde ein pH-Wert von 5,8 gemessen. Nach Zudosierung eines Filterpulvergemisches, bestehend aus 1500 g Kieselgur und 75 g des oben angegebenen Natriumaluminiumsilikates vom Typ Zeolith NaA in den Nadelfänger der Reinigungsanlage wurde das Filter angeschwemmt und dann wie üblich 18 kg Herrenanzüge im Zweibad-Verfahren bei gleichzeitiger Filtration des zweiten Bades gereinigt und fertiggestellt. Nach Beendigung des Filtrationsvorganges wurde der Filterdruck bestimmt und eine Probe des Lösungsmittels zur pH-Bestimmung entnommen. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 enthalten. Insgesamt wurden 20 Chargen Textilien gereinigt, wobei eine Dosierung von 360 g des handelsüblichen Reinigungsverstärkers jeweils zum zweiten Bad erfolgte.

Zum Vergleich wurde in der beschriebenen Reinigungsanlage eine gleichartige Reinigung unter Zugabe von 1575 g Kieselgur, ohne Natriumaluminiumsilikat, durchgeführt. Es wurden ebenfalls 20 Chargen Textilien gereinigt. Die pH-Werte der Flotte sowie die Filterdruckwerte finden sich ebenfalls in Tabelle 1.

T a b e l l e 1

Charge	pH-Werte		Filterdruck in atü	
	Verfahren gem. Erfindung	übl. Verfahren	Verfahren gem. Erfindung	übl. Verfahren
1	7,9	6,2	0,5	0,4
5	8,0	6,0	0,7	0,7
10	7,8	5,8	0,7	0,7
15	7,8	5,7	0,9	0,8
20	7,7	5,8	1,2	1,1

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei Anwendung von Natriumaluminiumsilikat als Filterpulverkomponente der pH-Wert aus dem sauren Bereich in den alkalischen Bereich übergeführt wird ohne daß sich die Filterleistung spürbar vermindert.

Beispiel 2

In einer 9 kg-Chemischreinigungsmaschine, die mit einem Mehrchargen-Kerzenfilter ausgestattet war, wurde das im Reintank befindliche 1,1,1-Trichlorethan zunächst in die Trommel und in das entleerte Filter gepumpt. Zur homogenen Vermischung zirkulierte dieses Lösungsmittel 5 Minuten. Der pH-Wert des Lösungsmittels betrug 5.2. Nach Zugabe von 3 g/l eines handelsüblichen Reinigungsverstärkers (Lanadol plus^(R)) betrug der pH-Wert 5.6.

Anschließend wurden 400 g Kieselgur mit 400 g des oben angegebenen Natriumaluminiumsilikats Zeolith HS vermischt, in den Nadelfänger der Reinigungsanlage gegeben und das Filter angeschwemmt.

...

In der so vorbereiteten Chemischreinigungsanlage wurden 12 Chargen zu je 8 kg weiße und hellfarbige Textilien im Einbad-Verfahren bei gleichzeitiger Filtration gereinigt, wobei ca. 30 Vol.% der Reinigungsflotte jeweils ausdestilliert wurden. Der Lösungsmittelverlust wurde durch Ergänzung aus dem Destillattank (Reintank) wieder ausgeglichen. Bei der zweiten und den folgenden Chargen wurden jeweils 160 g des Reinigungsverstärkers nachgesetzt. Nach Beendigung des Reinigungsvorganges wurde der pH-Wert des Lösungsmittels und der Filterdruck ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 2 enthalten.

Zum Vergleich wurden in der beschriebenen Reinigungsanlage 12 Chargen zu je 8 kg weiße und hellfarbige Oberbekleidung gereinigt und fertiggestellt, wobei jedoch als Filterpulver lediglich 800 g Kieselgur eingesetzt wurden.

Die ermittelten pH- und Filterdruckwerte finden sich ebenfalls in Tabelle 2.

T a b e l l e 2

Charge	pH-Werte		Filterdruck in atü	
	Verfahren gem. Erfindung	gem. übl. Ver- fahren	Verfahren gem. Er- findung	übl. Ver- fahren
1	7,1	5,7	0,3	0,4
4	7,0	5,8	0,4	0,4
8	7,2	5,6	0,6	0,5
12	7,2	5,5	0,9	0,8

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, wird der pH-Wert des Lösungsmittels durch das Natriumaluminumsilikat als Filterhilfsmittel vom sauren in den schwach alkalischen Bereich verschoben.

5 Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Chemischreinigungsanlage wurde als Lösungsmittel Trichlorethylen eingesetzt. Als Filterpulver wurde eine Mischung aus 1500 g Kieselgur mit 150 g des oben angegebenen Gemisches aus etwa
10 gleichen Teilen Zeolith NaH und Zeolith HS verwendet. Die anderen Bedingungen entsprachen Beispiel 1. Gereinigt wurden insgesamt 15 Chargen stark verschmutzter Textilien. Die pH- und die Filterdruckwerte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

15 Zum Vergleich wurde eine entsprechende Reinigung, jedoch lediglich auf 1650 g Kieselgur als Anschwemmfilter, durchgeführt. Die Ergebnisse der pH- und Filterdruckmessungen finden sich ebenfalls in Tabelle 3.

T a b e l l e 3

Charge	pH-Werte		Filterdruck in atü	
	Verfahren gem. Erfindung	gem. übl. Ver- fahren	Verfahren gem. Er- findung	übl. Ver- fahren
1	7,9	5,7	0,6	0,7
5	8,3	6,0	0,7	0,7
10	8,1	5,5	0,9	0,8
15	8,2	5,4	1,1	1,0

...

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß durch die Anwendung des Natriumaluminiumsilikates als Filterhilfsmittel das Trichlorethylen aus dem sauren in den alkalischen Bereich übergeführt wird ohne Verschlechterung der Filterleistung der Reinigungsanlage.

Beispiel 4

In der in Beispiel 1 beschriebenen Chemischreinigungsanlage wurde als Lösungsmittel Tetrachlorethylen eingesetzt. Als Filterpulver wurde ein Gemisch, bestehend aus 1300 g Kieselgur und 300 des oben angegebenen Zeoliths HS verwendet. Die anderen Bedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 1. Gereinigt wurden jedoch 16 kg Popelinemäntel im Zweibad-Verfahren bei gleichzeitiger Filtration des zweiten Bades. Insgesamt wurden 12 Chargen nach dieser Arbeitsweise gereinigt und bei der ersten, vierten, achten und zwölften Charge jeweils eine Flottenprobe nach Beendigung des Filtrationsvorganges zur pH-Wertbestimmung entnommen (vgl. Tabelle 4).

Zum Vergleich wurde ein Reinigungsversuch in gleicher Weise, jedoch mit 1600 g Kieselgur als Anschwemmfilter, durchgeführt. Die gemessenen pH-Werte sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben.

T a b e l l e 4

Charge	pH-Werte	
	Verfahren gem. Erfindung	übl. Verfahren
1	8,7	5,9
4	8,9	5,8
8	8,6	6,1
12	8,7	5,9

Es ist erkennbar, daß bei Anwendung des Zeoliths HS als Filterpulverbestandteil der pH-Wert des sauren Lösungsmittels in den alkalischen Bereich überführt wird.

Beispiel 5

In der in Beispiel 1 beschriebenen Chemischreinigungsanlage wurde als Lösungsmittel Tetrachlorethylen eingesetzt. Der pH-Wert des Lösungsmittels im Reintank betrug nach Zugabe von 3 g/l eines handelsüblichen Reinigungsverstärkers (Lanadol universal^(R)) 5,6. Als Filterpulver wurden 1575 g eines Natriumaluminiumsilikates (Gemisch eines Zeolith NaA, Zeolith NaX und Zeolith HS) mit einem Verteilungsmaximum im Bereich 20 - 40 µ eingesetzt und dann wie üblich 18 kg Hosen im Einbad-Verfahren bei gleichzeitiger Filtration gereinigt und wie üblich fertiggestellt. Beim Abpumpen der Flotte in die Destillierblase wurde eine Probe zur Bestimmung des pH-Wertes entnommen.

...

Zum Vergleich wurde in der gleichen Reinigungsanlage nach Ausdestillation der Gesamtflotte und erneuter Zugabe von 3 g/l des gleichen Reinigungsverstärkers ein Anfangs-pH-Wert von 5,8 ermittelt. Danach wurde eine gleichartige
5 Reinigung unter Zugabe von 1575 g Kieselgur durchgeführt. Auch hier wurde nach Ablauf der Reinigung eine Flottenprobe zur pH-Wertbestimmung entnommen. Die Werte sind in Tabelle 5 enthalten.

T a b e l l e 5

10

pH-Werte Verfahren gem. Erfindung	übl. Verfahren
8,1	5,9

Es ist erkennbar, daß bei Verwendung des Natriumaluminium-
silikats als Filterpulver das Lösungsmittel in den alka-
15 lischen Bereich überführt wird.

"Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung"

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Aufbereitung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung durch Filtration und Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß die Filtermasse ganz oder zum Teil aus einem feinteiligen, wasserunlöslichen, gebundenes Wasser enthaltenden Aluminiumsilikat der allgemeinen Formel

10 $(\text{Kat}_2\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y,$

in der Kat ein Alkalimetallion, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, y eine Zahl von 0,8 bis 6, vorzugsweise 1,3 bis 4, bedeuten, mit einer Partikelgröße von im wesentlichen 1 bis 100 μ , die eine röntgenamorphe
 15 oder eine kristalline Struktur aufweisen, besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung eines Aluminiumsilikats der angegebenen allgemeinen Formel, worin Kat Natrium ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 unter Verwendung eines
 20 synthetischen Aluminiumsilikats.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 unter Verwendung eines kristallinen Aluminiumsilikats.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 unter Verwendung von Zeolith NaA oder Zeolith HS oder deren Mischungen.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 unter Verwendung einer Mischung aus einem Aluminiumsilikat der angegebenen allgemeinen Formel und Kieselgur, wobei der Anteil des Aluminiumsilikates an der Gesamtmischung
- 5 5 - 50 Gew.% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 zur Regenerierung von Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan.