



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 887 A1**

4(51) **B 01 J 2/00**  
**B 01 J 20/10**  
**C 01 B 33/28**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP B 01 J / 266 279 3 (22) 15.08.84 (44) 02.10.85

---

(71) Martin-Luther-Universität Halle, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD  
(72) Bergk, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Kaatz, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Renger, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Bettke, Wolfram, Dr. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

---

(54) **Säurestabile Zeolithgranalien**

---

(57) Die Erfindung betrifft säurestabile Zeolithgranalien hoher mechanischer Stabilität unter Verwendung von kristallinen  $Al_2O_3$ -freien Silikaten mit schichtförmigem Aufbau als Bindemittelkomponente. Derartig hergestellte Granalien lassen sich insbesondere in der Sorptionstechnik und Katalyse einsetzen.

### Titel der Erfindung

Säurestabile Zeolithgranalien

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft säurestabile Zeolithgranalien, die in der Sorptionstechnik, als Katalysatoren oder Katalysatorträger, als Träger für Wirkstoffe u. a. Anwendung finden können.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten synthetischen Zeolithe fallen bei hydrothermaler Herstellung, von Spezialfällen abgesehen, als Pulver mit Korngrößen  $< 50 \mu\text{m}$  an. In dieser Form sind die Zeolithe in technischen Prozessen schwer bzw. nicht einsetzbar.

Ein industrieller Einsatz, z. B. in der Sorptionstechnik, als Ionenaustauscher oder in katalytischen Prozessen, ist erst nach einem Formgebungsprozeß möglich. Deshalb muß das mikrokristalline Zeolithpulver meist durch Hinzugabe eines Bindemittels in einen verformbaren Zustand gebracht werden. Die Formgebung kann durch Verpressen, Verprillen, Extrudieren, Agglomerieren in bestimmten Suspensionen und anschließender Sprühtrocknung oder Agglomerieren in inerten wasserunlöslichen Flüssigkeiten erreicht werden.

Die gebräuchlichsten Bindemittel für zeolithische Molekularsiebe sind Tonminerale unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung. Weitere bekannte Bindemittel sind Erdalkalioxide, Erdalkalihydroxide, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide oder Siliziumdioxid als Natriumwasserglaslösungen oder Kiesel-sollösungen.

Zur Verbesserung des Bindevermögens können dem Bindemittel Zuschlagstoffe zugesetzt werden: z. B. Alkalihydroxide, -carbonate, -aluminat, Aluminiumoxidsole oder Aluminiumsulfate.

Die Verwendung von Tonmineralien unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung als Bindemittel führt jedoch zu Zeolithgranalien, die gegenüber sauren Agenzien nicht resistent sind. Ebenso ergibt der kombinierte Einsatz von Tonmineralien mit anderen Bindemitteln, z. B. Siliziumdioxid in Form von Kieselsol, Granalien, die nicht säurestabil sind.

Die Notwendigkeit der Herstellung säurestabiler aluminiumfreier Granalien ergibt sich aus der Vielzahl der in den letzten Jahren synthetisierten hochkieselsäurehaltigen Sorbenzien. Insbesondere zählen hierzu die Zeolithe des Pentasiltyps (z. B. ZSM-5, ZSM-11) des Ferrierittyps (z. B. ZSM-21, ZSM-35, ZSM-38), des Faujasittyps (ZSM-20) und des Offretit/Erionit-Typs (z. B. ZSM-34). Diese werden vorteilhaft in sauer katalysierten und adsorptiven Prozessen eingesetzt.

Derartige, teilweise schon im Stadium der Versuchsproduktion befindlichen Verfahren sind der MTO-Prozeß (Methanol to Olefin) und der MTG-Prozeß (Methanol to Gasoline). Über die Lösung von Adsorptionsproblemen mit hochkieselsäurehaltigen Zeolithen wird grundlagenseitig von G.M.W. SHULTZ-SIBBEL et al. (Talanta 29, 447 (1982)) berichtet. Spezielle Prozesse zur Formgebung dieser pulvrig anfallenden Zeolithe sind bisher nicht bekannt.

Zur Herstellung säurestabiler Granalien (Formkörper) werden bisher vorwiegend Verfahren beschrieben, die Kieselsol als Bindemittel verwenden. Bei Einsatz von Alkalisilikatlösungen, z. B. Wasserglas, zur Herstellung kieselsäuregebundener Zeolithe können die Porendurchmesser nicht steuerbar verändert werden. Auf Grund dieses entscheidenden Nachteils wird auf die Darstellung dieser Verformungsvarianten mit Alkalisilikatlösungen verzichtet.

Nach der DE- 1 165 562 ist es bekannt, daß aus Molekularsieb und wäßrigen stabilen Kieselsol eine dünnflüssige Suspension hergestellt wird, die durch Magnesiumoxid in den Gelzustand

überführt wird und die Gelbildung in einer organischen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit zu nahezu kugelförmigem Granulat erfolgt. Gegenüber tongebundenen Molekularsieben weisen die derart erhaltenen Granalien wesentlich geringere Festigkeiten auf. Weiterhin ist schon aus ökonomischen Gründen dieser relativ aufwendige und an spezielle Einrichtungen gebundene Herstellungsprozeß der Granalien nur für spezielle Anwendungen geeignet.

In der DE 1 164 995 wird ein Verfahren beschrieben, das als Bindemittel ein stabiles Kiesel sol mit einer BET-Oberfläche von 150 - 400 m<sup>2</sup>/g und einem pH-Wert > 9 verwendet, wobei das Zeolithpulver zum Sol bis zum Erreichen einer plastischen Masse gegeben wird. Die Masse wird anschließend nach bekannten Verfahren, z. B. Extrudieren, verformt. Dabei muß entsprechend diesem Verfahren die Erstarrung des Kieselsäure-sols, hervorgerufen durch örtliche Anreicherungen des Sols und die starken Elektrolytkonzentrationen am Zeolithen, verhindert werden. Dies führt zum Zwang, die plastische Masse sofort nach dem Mischen von Pulver und Sol zu verformen. Ist dies nicht gewährleistet, so werden Produkte mit nur geringen Festigkeiten erhalten. Nachteilig ist weiterhin, daß das Verfahren besondere Anforderungen an die Qualität, Reinheit und Beschaffenheit des Kiesel sols stellt.

Die DE 2 233 070 beschreibt ein Verfahren, das auf die Verwendung stabiler Kieselsole zugunsten eines instabilen Kiesel-sols mit einer BET-Oberfläche > 150 m<sup>2</sup>/g und eines SiO<sub>2</sub>-Gehaltes > 10 Ma.-% verzichtet; jedoch an eine Granuliereinrichtung mit rotierenden Tellern gebunden ist und dessen Anwendung apparatemäßig somit einschränkt. Es wird beschrieben, daß das Sol und der Zeolith gleichzeitig an verschiedenen Stellen eines rotierenden Tellers der Granulierungseinrichtung aufgegeben wird. Weiterhin erweist es sich als nachteilig, daß nur Molekularsiebzeolithe mit Wassergehalten > 10 Ma.-% verformt werden können.

Mit dem Ziel der Herstellung säurestabiler Zeolithgranalien werden entsprechend dem Verfahren der DD 119 199 Zeolithe mit hohen  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnissen, wie Mordenit, Erionit, Chabasit und Clinoptilolit, sowie Zeolith L und Y mit Kiesel-sol als Bindemittel und Abbinderegulatoren, die den Kondensa-tionsprozeß der Kiesel-solteilchen steuern können, vermischt und nach den verschiedenen bekannten Methoden verformt. Die Abbinderegulatoren sollen den Kondensationsprozeß der Kiesel-säureteilchen während des Formgebungsprozesses steuern.

Die Notwendigkeit des Einsatzes von Abbinderegulatoren (DD 119 199), die speziellen Anforderungen, die an das Kiesel-sol gestellt werden (DE 1 164 995), die spezifischen Ver-fahrensbedingungen zur Aufrechterhaltung des plastischen Zustandes der zu verformenden Masse bei der Kiesel-solform-gebung (DE 1 165 562) oder auch der spezielle Verfahrens-ab-lauf (DE 2 233 0707) verdeutlichen die Problematik der Kiesel-solformgebung. Die im Formgebungsprozeß immer einsetzende Gel-bildung führt, falls nicht die speziellen Bedingungen einge-halten werden, zu unregelmäßigen inhomogenen Gelaggregaten unterschiedlicher äußerer Form und innerer Struktur. Dies beeinträchtigt neben der Homogenität auch anwendungstechnische Eigenschaften derart hergestellter Granalien.

#### Ziel der Erfindung

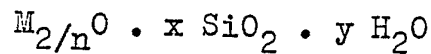
Ziel der Erfindung ist die Herstellung mechanisch und säure-stabiler Granalien auf Basis hochsilikatischer Zeolithe.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, säurestabile Zeo-lithgranalien hoher mechanischer Stabilität unter Verwendung neuartiger Bindemittelkomponenten zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Bindemittelkomponente ein kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freies Silikat mit schichtförmigem Strukturaufbau verwendet wird.

Als kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freies Silikat mit Schichtstruktur werden Alkalipolysilikate der allgemeinen Formel



mit M für H,  $\text{NH}_4$ , Alkali und Erdalkali, n stellt die Wertigkeit von M, x eine Zahl zwischen 4 und 48 und y eine Zahl zwischen 2 und 20 im bei 110 °C getrockneten Zustand dar. Zu dieser Gruppe der Silikate zählen insbesondere ein Natriumoctosilicat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  (y variiert je nach Trockenzustand) und Silikate des Magadiit- ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14 \text{SiO}_2 \cdot 9 - 11 \text{H}_2\text{O}$ ) und des Kenyaittyps ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ).

Ein Merkmal der Erfindung ist, daß ein säurestabiler Zeolith mit einem Schichtsilikat als Bindemittelkomponente homogenisiert wird. Zur Erzielung hinreichend mechanisch stabiler Granalien muß die Zugabe der Bindemittelkomponente 15 bis 95 Ma.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Ma.-%, bezogen auf die glühverlustfreie Menge an Zeolith, betragen.

Für das zu verformende Gemisch, säurestabiler Zeolith und kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freies Silikat als Bindemittelkomponente, erweist sich der Zusatz eines Plastifikators zur Verbesserung der Verformbarkeit als günstig. Diesen Zweck erfüllen u. a. Polyvinylalkohol, Gelatine, Ligninsulfate, Stearate, die in pulverförmigem bzw. in gequollenem Zustand mit dem Zeolith/Bindemittel-Gemisch homogenisiert werden. Bezogen auf die glühverlustfreien Mengen Zeolith und Bindemittel erfolgt die Plastifikatorzugabe im Bereich von 1 bis 10 Ma.-%, insbesondere 3 bis 5 Ma.-%.

Als säurestabile Zeolithe können alle natürlichen und synthetischen Molekularsiebe mit einem hohen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis eingesetzt werden. Zu dieser Gruppe sind neben den weitgehend säurestabilen Zeolithen Mordenit, Erionit, Chabasit, Clinoptilolit insbesondere die Zeolithe der ZSM-Serie vom Pentasiltyp (z. B. ZSM-5, ZSM-11), vom Ferrierittyp (z. B. ZSM 21, ZSM-35, ZSM-38), vom Faujasittyp (z. B. ZSM-20) und vom Offretit/Erionit-

nit-Typ (z. B. ZSM-34) zu zählen. Des weiteren sind die Zeolithe vom Fu- und Nu-Typ geeignet, entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren säurestabile Zeolithgranalien zu bilden.

Die erfindungsgemäßen säurestabilen Zeolithgranalien können Zeolith und Bindemittel in der Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumform sowie in der Protonenform bzw. in den gemischtonigen Formen enthalten.

Die Verarbeitung des homogenen Gemisches, wie das Plastifizieren durch Flüssigkeitszugabe, die Überführung der plastischen Masse in die Granulatform, das Trocknen und Glühen der gebildeten Granalien kann nach den verschiedenen bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Zur Entfernung des Plastifikators aus dem Granulat ist eine Glüh-temperatur von mindestens 773 K erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Granalien verfügen auf Grund des schichtförmigen Aufbaues der Bindemittelkomponente über eine biporöse Struktur. Durch die Besonderheit der Kombination drei- und zweidimensionaler Porensysteme im Granulat ist die Voraussetzung für einen günstigen Transport der Adsorbatmoleküle zu den Zeolithhohlräumen gegeben. Die Verwendung von Kieselöl als Bindemittel bewirkt infolge von Gelablagerungen beim Herstellungsprozeß der Granalien eine teilweise Blockierung der Zeolithporen, die den Transport der Adsorbatmoleküle hemmt und zu einem Kapazitätsverlust führt. Dieser Nachteil ist bei den erfindungsgemäß hergestellten Granulaten auszuschließen. Ein weiterer Vorteil der unter Verwendung von Schichtsilikat als Bindemittel gebildeten Granalien besteht in einer hohen Säurestabilität. Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Granalien ist ein ausgezeichnetes Adsorptionsverhalten gegenüber hydrophoben Adsorbentien.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

100 g Mordenit (Na-Form) mit einem Glühverlust von 12,6 Ma.-% und 36,3 g Magadiit (Na-Form) mit einem Glühverlust von 19,3 Ma.-% werden unter Zusatz von 15 g gequollener Gelatine in einem Doppelmuldenknetzer über einen Zeitraum von 30 min. homogenisiert. Das Gemisch wird anschließend unter Wasserzugabe in einen plastischen Zustand überführt. Die homogenisierte plastische Masse wird mit einer Strangpresse zu Strängen von 3 mm Durchmesser verformt. Das Granulat wird getrocknet und nachfolgend unter Belüftung 6 Stunden bei 773 K gegläht. Die Druckfestigkeit des geglähten Stranggranulats wurde mit 16,5 MPa bestimmt.

Zur Prüfung der Säurestabilität wurde das Stranggranulat dem Schütteltest nach DD 119 199 unterworfen. Die nach dem Schütteltest ermittelte Druckfestigkeit beträgt 15,2 MPa.

Der nach

$$\frac{\text{Druckfestigkeit nach dem Schütteltest}}{\text{Druckfestigkeit vor dem Schütteltest}} = \frac{15,2}{16,5} = 0,92$$

ermittelte Säurestabilitätsquotient von ca. 0,92 weist das hergestellte Stranggranulat als säurestabil aus.

#### Beispiel 2

100 g Zeolith ZSM-5 (H-Form) mit einem Glühverlust von 2,2 Ma.-% und 34,6 g Magadiit (H-Form) mit einem Glühverlust von 5,7 Ma.-% werden unter Zusatz von 3,9 g Polyvinylalkohol (PVA 55/02) in einem Doppelmuldenknetzer homogenisiert. Das Gemisch wird unter Wasserzugabe in einen plastischen Zustand überführt und nachfolgend zu 3 mm-Stranggranulat verformt. Das getrocknete Granulat erhält durch Glühen bei 773 bzw. 873 K seine endgültige mechanische Festigkeit. In der Tabelle 1 sind die Druckfestigkeiten der bei unterschiedlichen Temperaturen geglähten Stranggranalien vor bzw. nach dem Schütteltest (vgl. Beispiel 1) zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Glühtemperatur ( K )	Druckfestigkeit		Säurestabilitäts- quotient
	vor Schütteltest	nach Schütteltest	
773	17,5	16,7	0,95
873	14,7	14,4	0,98

---

Die Gegenüberstellung der Druckfestigkeiten vor und nach dem Schütteltest weist das Stranggranulat als säurestabil aus.

### Beispiel 3

2,5 kg Zeolith ZSM-5 (Na-Form) mit einem Glühverlust von 7,0 Ma.-% und 0,8 kg Magadiit (Na-Form) mit einem Glühverlust von 17,7 Ma.-% werden in einem Mischgranulator über einen Zeitraum von 15 min. homogenisiert. Anschließend wird bei Eindüsung von Wasser unter Wirkung von Schaufelwerk und Messerkopf ein Kugelgranulat aufgebaut. Seine endgültige mechanische Festigkeit erhält das Granulat durch Glühen bei 823 K über die Dauer von 6 Stunden. Das auf diese Weise hergestellte Granulat der Kornfraktion 1,0 bis 1,6 mm besitzt einen Mahlabrieb von 8,5 Ma.-%. Das Kugelgranulat wurde zur Prüfung der Säurestabilität dem Schütteltest nach DD 119 199 unterzogen. Der ermittelte Mahlabrieb beträgt 9,8 Ma.-%. Der Säurestabilitätsquotient von 0,87 weist das hergestellte Kugelgranulat als säurestabil aus.

## E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Säurestabile Zeolithgranalien mit hoher mechanischer Stabilität durch Vermischen eines säurestabilen Zeoliths mit einem Bindemittelsystem, Verformen, Trocknen und Glühen,  
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß als Bindemittelkomponente ein kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freies Silikat mit schichtförmigem Strukturaufbau verwendet wird.
2. Säurestabile Zeolithgranalien nach Punkt 1.,  
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß die Bindemittelkomponente in Gegenwart eines Plastifikators, wie z. B. Polyvinylalkohol, Gelatine, zur Anwendung kommt.
3. Säurestabile Zeolithgranalien nach Punkt 1. und 2.,  
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß als kristalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freie Silikate mit schichtförmigem Strukturaufbau Polysilikate der allgemeinen Formel  $\text{M}_{2/n} \text{O} \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , wobei M ein Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 4 bis 48 und y eine Zahl von 2 bis 20 bedeuten, verwendet werden.
4. Säurestabile Zeolithgranalien nach Punkt 1. bis 3.,  
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß die Polysilikate in der H-, der Ammonium-, der Alkali- und der Erdalkaliform eingesetzt werden.
5. Säurestabile Zeolithgranalien nach Punkt 1. bis 4.,  
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß das Polysilikat Magadiit ist.